ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG,
H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA,
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,
D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN,
VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,
L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE,
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG,
J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

NEUNTER BAND

MIT 2 TAFELN UND 35 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

Inhalt des neunten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 26. Januar 1892. Seite

Heft 2.

Ausgegeben am 19. Februar 1892.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 14. April 1892.

Heft 4.

Ausgegeben am 13. Mai 1892.

Heft 5.

Ausgegeben am 7. Juni 1892.

Seite

Heft 6.

Ausgegeben am 5. Juli 1892.

Über die Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird.

Von

G. Tammann und **W. Nernst.**

(Aus dem physikalischen Institut zu Göttingen.)

(Mit 1 Textfigur.)

A. Theoretischer Theil.

Bringt man ein Metall mit einer wässerigen Lösung in Berührung, so geschieht es häufig, dass jenes in Lösung geht und die elektrisch äquivalente Wasserstoffmenge in Freiheit setzt.

Diese Reaktion ist mit einer beträchtlichen Volumvermehrung verbunden; nach den bekannten Gesetzen über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsfähigkeit der Stoffe wird es möglich sein, durch Anwendung genügend grossen Druckes die Reaktion in der Richtung vor sich gehen zu lassen, welche mit einer Volumverminderung verbunden ist, und es muss also im allgemeinen zu erzielen sein, durch mit genügend hohem Druck in wässerige Lösungen gepressten Wasserstoff die in Lösung befindlichen Metalle auszufällen.

Denjenigen Partialdruck des Wasserstoffes, bei welchem dieses Gas mit der Lösung und dem Metalle im Gleichgewicht sich befindet, wollen wir als die „Maximalspannung" des in Freiheit gesetzten Wasserstoffes bezeichnen; die Analogie dieser Druckgrösse mit einer Dampf- oder Dissociationsspannung springt in die Augen.

Dieser Druck ist gleichzeitig das Mass der Arbeit, welche in maximo bei der Auflösung der Metalle in Säuren gewonnen werden kann; da bekanntlich die elektromotorische Kraft der sogenannten umkehrbaren galvanischen Elemente ein Mass für die gleiche Energiegrösse ist, so erkennen wir bereits, dass jener Druck mit der elektromotorischen Wirksamkeit auf das innigste verknüpft sein muss, wie es auch die nähere Betrachtung alsbald ergeben wird.

Bei der Maximalspannung des Wasserstoffes ist die Reaktion vollkommen reversibel; die Änderung jener mit der Temperatur muss also mit der Wärmetönung und der Volumänderung der Reaktion in der

analogen Beziehung stehen, wie sie für die Verdampfung durch die bekannte Clausiussche Formel

(1) $$\varrho = -T\frac{dp}{dT}(v-v')$$

gegeben ist; nur bedeutet in unserem Falle ϱ die Wärmemenge, welche bei der Auflösung von z. B. 1 g-Äquivalent Zink in einer beliebigen Säurelösung entwickelt wird, v das der Maximalspannung p entsprechende Volum von 1 g Wasserstoff und v' die Volumabnahme, welche das aus Metall und Lösung bestehende System durch die Abgabe des Wasserstoffes erfährt. In den meisten Fällen wird man v' gegen v vernachlässigen dürfen.

Betrachten wir ein reversibeles galvanisches Element, z. B. das Daniell'sche nach dem Typus

$$Zn \mid ZnSO_4\text{-}Lsg \mid CuSO_4\text{-}Lsg \mid Cu$$

zusammengesetzte. Es betrage die Maximaltension des Wasserstoffes für das System Zink-Zinkvitriollösung p_1, für das System Kupfer-Kupfervitriollösung p_2. Dann können wir die maximale Arbeit, welche bei der Auflösung des Zinkes und Ausfällung der äquivalenten Menge Kupfer gewonnen werden kann, einmal aus der elektromotorischen Kraft des Elementes, sodann aus dem Unterschiede der beiden Maximaltensionen erhalten. Wir können also aus den Maximaltensionen der Metalle gegenüber den betreffenden Lösungen die elektromotorische Kraft des aus ihnen kombinierten Elementes berechnen.

Die Arbeit, welche bei der Entwickelung von 2 g Wasserstoff und der Überführung des entwickelten Gases unter Normaldruck P gewonnen werden kann, beträgt

$$A = pv + RTln\frac{p}{P},$$

worin p die Maximalspannung und R die Gaskonstante bedeutet; zählen wir das Volum in Litern und den Druck in Atmosphären, so ist für eine g-Molekel eines Gases bekanntlich

$$pv = RT = 0{\cdot}0819\ T$$

und nach Einführung der Gasgleichung wird

$$A = 0{\cdot}0819\ T\left(1 + ln\frac{p}{P}\right).$$

Die Arbeit, welche im Daniellelemente bei Auflösung einer g-Molekel Zink und Ausfällung einer g-Molekel Kupfer gewonnen werden kann, beträgt also

$$A_1 - A_2 = 0{\cdot}0819\ T ln\frac{p_1}{p_2}.$$

Diese Arbeit ist gleich der elektromotorischen Kraft E; es wird also

$$E = 0{\cdot}0819\, T ln \frac{p_1}{p_2} \tag{2}$$

oder nach Einführung des üblichen Masssystems[1])

$$E = 0{\cdot}430\, T \times 10^{-4} ln \frac{p_1}{p_2} \text{ Volt.}$$

Durch die vorstehende Gleichung ist zum ersten Male für die elektromotorische Kraft der umkehrbaren, aus zwei verschiedenen Metallen kombinierten galvanischen Elemente ein Ausdruck ermittelt worden, welcher dieselbe aus anderweitigen, der Messung direkt zugänglichen Grössen im absoluten Masse zu berechnen gestattet; doch sei daran erinnert, dass obige Gleichung nur unter der Voraussetzung gültig ist, dass auch bei dem der Maximaltension entsprechenden Wasserstoffdrucke der Austausch der Elektricität zwischen Metallen und Lösung nur durch die Ionen der betreffenden Metalle und nicht etwa gleichzeitig durch die in der Lösung befindlichen Wasserstoffionen oder durch den in den Metallen gelösten Wasserstoff vermittelt wird. Inwieweit und bei welchen Metallen diese Voraussetzung erfüllt ist, bedarf erst näherer Untersuchung. Ist die Maximaltension des Wasserstoffes zu gross, als dass letzterer noch den Gasgesetzen gehorcht, so lässt sich leicht ein strengerer Ausdruck ableiten.

Formel (1) schreibt sich bei Vernachlässigung von v'

$$\varrho = -0{\cdot}0819\, T^2 \frac{d ln p}{dT}. \tag{3}$$

Die Wärmetönung im Elemente entspricht der Differenz der Auflösungswärme des Zinks und des Kupfers:

$$W = \varrho_1 - \varrho_2 = -0{\cdot}0819\, T^2 \frac{d ln \frac{p_1}{p_2}}{dT}.$$

Differenzieren wir Gl. (2), so wird

$$\frac{dE}{dT} = 0{\cdot}0819\, ln \frac{p_1}{p_2} + 0{\cdot}0819\, T \frac{d ln \frac{p_1}{p_2}}{dT}$$

oder in (4) eingeführt:

$$W - E = -T \frac{dE}{dT}.$$

Dies ist aber die bekannte Gleichung, welche v. Helmholtz direkt durch Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf die umkehr-

[1]) Vergl. z. B. diese Zeitschr. 4, 138 u. 176. 1889.

baren galvanischen Elemente gefunden hat, und zu der wir soeben auf einem zwar etwas umständlicheren, aber dafür vielleicht in mancher Hinsicht anschaulicheren Wege gelangt sind.

Was den Mechanismus der von uns behandelten Reaktion betrifft, so lassen sich vom Standpunkte der neueren Lösungstheorie und in weiterer Fortführung der Anschauungen, welche einer von uns[1]) über den Vorgang der Auflösung von Metallen entwickelt hat, darüber folgende Bemerkungen machen. Das mit der Lösung in Berührung befindliche Metall sucht vermöge einer als „elektrolytischen Lösungstension“ bezeichneten Expansivkraft seine positiv geladenen Ionen in die Lösung hineinzubefördern; der Vorgang kann zum Stillstand gebracht werden entweder durch die mit dem Übertritt der metallischen Ionen in die Lösung hervorgerufenen elektrostatischen Ladungen, indem nämlich sich die Flüssigkeit positiv, das Metall negativ elektrisch ladet und so durch die elektrostatische Wirkung der entstandenen Doppelschicht der Lösungstension das Gleichgewicht gehalten wird, oder aber durch den osmotischen Partialdruck der in Lösung befindlichen Ionen des betreffenden Metalls, welcher ebenfalls der Lösungstension entgegenwirkt. Im allgemeinen werden natürlich beide Wirkungen sich superponieren.

Die elektrolytische Lösungstension kann nun aber auch einen solchen Betrag erreichen, dass eine derartige Kompensation ausgeschlossen ist; es kann vorkommen, dass an Stelle der positiven Ionen, die aus dem Metalle austreten, anderweitige gleichartige Ionen aus der Lösung heraus gedrängt werden und sich auf dem Metalle niederschlagen. Dies geschieht bei der Verdrängung eines Metalles durch ein anderes (z. B. des Kupfers durch Eisen) aus der Lösung und bei der Entwickelung von Wasserstoff, in welchem Falle für die metallischen Ionen, die in Lösung gehen, die äquivalente Menge Wasserstoffionen im Metalle sich lösen; dass die Löslichkeit des Wasserstoffes in Metallen eine allgemeine Erscheinung ist, haben ja u. a. die Untersuchungen von Thoma[2]) gelehrt. Aus seiner Lösung im Metalle vermag der Wasserstoff dann unelektrisch zu entweichen, sobald seine Tension hinreichend gross geworden ist. Freiwillige Wasserstoffentwickelung kann hiernach nur in dem Falle stattfinden, dass der Druck des Wasserstoffes über seiner „festen“ Lösung im Metall grösser wird, als der einer Atmosphäre. Auch diese spezielleren Anschauungen führen zu den oben für die Maximaltension des entweichenden Wasserstoffes entwickelten Beziehungen, und sie lassen

[1]) Nernst, diese Zeitschr. 4, 150. 1889.
[2]) Diese Zeitschr. 3, 69. 1889.

auch unmittelbar erkennen, dass obige Maximaltension ein Mass der elektromotorischen Wirksamkeit des betreffenden Metalles sein muss. Auf die Folgerungen, welche sich hieraus für die galvanische Polarisation ergeben, kann hier nicht näher eingegangen werden.

B. Experimenteller Teil.

Das chemische Gleichgewicht, welches den Gegenstand unserer Untersuchung bildet, lässt sich von zwei Seiten her erreichen, indem man entweder in eine Metallsalzlösung Wasserstoff bis zu solchem Drucke einpresst, dass das Metall ausfällt, oder aber indem man den Druck bestimmt, bei welchem die Wasserstoffentwickelung des aus Lösung und festem Metall gebildeten Systemes aufhört.

Von älteren diesbezüglichen Versuchen seien vor allen Dingen diejenigen N. N. Beketoffs[1]) erwähnt. Beketoff suchte den Druck zu bestimmen, unter dem der in die Lösung des Metallsalzes gepresste Wasserstoff das Metall aus der Lösung zu fallen beginnt. Er zeigte, dass Wasserstoff beim Drucke einer Atmosphäre aus einer Lösung von Silberacetat metallisches Silber abscheidet, dass bei höheren Drucken bis zu 10 Atmosphären verdünnte Lösungen von Merkuronitrat, Silbernitrat, Silbersulfat und ammoniakalische Silberchloridlösung gefällt werden, ferner dass Kupfer- und Bleinitratlösung von Wasserstoff unter Drucken bis zu 10 Atmosphären nicht gefällt werden, dass aber die Fällung eintritt, wenn in die Lösungen ein Platindraht taucht. Betreffs der besonnenen und äusserst sorgfältigen Versuchstechnik Beketoffs muss auf seine Abhandlung verwiesen werden. C. Brunner[2]) fand, dass eine verdünnte Lösung von Silbernitrat von Platinchlorid und Palladiumchlorid schon beim Durchleiten von Wasserstoff das Metall abscheidet.

Cailletet[3]) brachte gewogene Zinkplatten in eine Lösung von Schwefelsäure und liess die Wasserstoffentwickelung unter bestimmten Drucken vor sich gehen. Wie zu erwarten, fand Cailletet die Geschwindigkeit der Auflösung beim Wachsen des Wasserstoffdruckes stark abnehmend; schliesslich hört bei einem gewissen Druck, für den aber die Zusammensetzung der Lösung leider nicht bestimmt wurde, die Wasserstoffentwickelung gänzlich auf. Ferner zeigte Cailletet, dass

---

[1]) N. N. Beketoff, Compt. rend. **48**, 442, 1859, und Untersuchungen über die Erscheinungen der gegenseitigen Ausscheidung der Elemente aus ihren Verbindungen. Dissertation, Charkow 1865.

[2]) C. Brunner, Pogg. Ann. **122**, 153. 1864.

[3]) Cailletet. Compt. rend. **68**, 395. 1869.

Natriumamalgam aus seinen Salzlösungen bei hohen Drucken nicht mehr Wasserstoff entwickelt; bricht man aber das Rohr, in dem sich alles im Gleichgewicht befand, auf, so tritt wiederum lebhafte Gasentwickelung ein.

Da es von vornherein aussichtslos erschien, den Druck, bei welchem die Fällung des Metalles beginnt, auch nur annähernd zu bestimmen, so waren wir auf die Messung des Druckes, bei welchem die Wasserstoffentwickelung aufhört, angewiesen. Der Apparat, dessen wir uns bei unsern Versuchen bedienten, bestand aus einer starkwandigen Glasröhre *ab* (cf. Fig.) von etwa 1 cm innerer Weite und etwa 20 cm Länge, an welche ein geschlossenes von einer Kapillare gebildetes Luftmanometer angesetzt war. Die Füllung geschah in folgender Weise. Nachdem das Manometer mit trockner Luft erfüllt und mit Quecksilber beschickt war, wurde in dem in umgekehrter Stellung befindlichen Apparat durch *b* das zu untersuchende Metall, eine zum Bedecken desselben erforderliche Menge Chloroform, ein Glasstäbchen und schliesslich die Lösung eingeführt; da das Metall vor dem Angriff seitens der Säure durch das Chloroform geschützt war, konnte keine Wasserstoffentwickelung stattfinden und das Abschmelzen bei *b* unter möglichster Vermeidung eines schädlichen Luftvolumens erfolgen. Drehte man den Apparat hingegen um, so fiel das schwere Chloroform nach unten, während das Metall durch das Glasstäbchen oberhalb des Chloroforms und innerhalb der Lösung getragen wurde; es entwickelte sich Wasserstoff mit immer steigendem Drucke, der an dem Luftmanometer abgelesen wurde. Die Genauigkeit der Ablesung wurde übrigens sehr dadurch vergrössert, dass das zu messende Luftvolum *cd* beiderseits von Quecksilberfäden abgeschlossen war (cf. Fig.), deren Differenz sich leicht bis auf 0·1 mm messen liess, und so eine Berücksichtigung der Verjüngung des Lumens am oberen Ende der Kapillare vermieden wurde. Die Länge des abgeschlossenen Luftvolumens betrug bei Barometerdruck meistens gegen 40 cm.

Bei Beginn der Reaktion war die Wasserstoffentwickelung gewöhnlich sehr stürmisch, liess aber bald nach und schien den Angaben des Manometers zufolge nach einigen Tagen, bisweilen auch Wochen, ihr Ende erreicht zu haben. Die Schnelligkeit, mit welcher das Gleichgewicht erreicht wurde, hing natürlich im höchsten Masse von der Grösse des bei *a* befindlichen Luftbläschens ab. Häufiges Umrühren der Lösung, welches durch wiederholtes Umkehren des Apparates und das Hin- und Hergleiten des darin befindlichen Metalles erzielt wurde, war unbedingt erforderlich.

Die Apparate befanden sich sämtlich in einem grossen Wasserbade, welches im ungeheizten Zimmer aufgestellt war, und dessen Temperatur nur wenig um 4° variierte.

Die Messung des Druckes liess sich mit mehr als hinreichender Genauigkeit ausführen; schwieriger war die Ermittelung der Endkonzentration der Lösung, welche von der ursprünglichen häufig merklich verschieden war. An eine Analyse der Lösung am Ende des Versuches war nicht zu denken, weil dieselbe beim Öffnen des Apparates sich in Gestalt feiner Tröpfchen zerstäubte, und musste daher die entwickelte Wasserstoffmenge geschätzt und so die Abnahme des Säuretiters und die entstandene Salzmenge berechnet werden.

Der entwickelte Wasserstoff befindet sich zum Teil gelöst, zum Teil in Luftbläschen bei *a*, dessen Grösse im Vergleich zum Gesamtvolum der Lösung nur durch Schätzung sich ermitteln liess. Der Absorptionskoeffizient des Wasserstoffes beträgt bei 4° 0·0208[1]); die beim Druck P Atmosphären in Lösung befindliche Menge von Wasserstoff entspricht also einer Abnahme des Säuretiters der Lösung um

$$P\frac{0{\cdot}0208}{11{\cdot}2} \text{ Äquivalente pro Liter,}$$

weil 1 g H (= 1 Äquivalent) bei 0° im Raume = 1 Liter befindlich unter dem Drucke von 11·2 Atmosphären steht.

Bezeichnet ferner n den Bruchteil, welchen das Volum des Luftbläschens vom Gesamtvolum der Lösung ausmacht, so sind

$$\frac{P}{11{\cdot}3\,n} \text{ Äquivalente pro Liter}$$

Säure zur Erzeugung des der Lösung entzogenen Wasserstoffes verbraucht worden, weil bei der Versuchstemperatur von 4° 1 g H im Raume = 1 Liter befindlich unter dem Drucke von 11·3 Atmosphären steht. Insgesamt beträgt also die Abnahme des Säuretiters

$$P\left(0{\cdot}00186 + \frac{1}{11{\cdot}3\,n}\right),$$

und die äquivalente Menge Metall ist natürlich in das Salz der Säure übergegangen.

Im folgenden sind die Drucke P angeführt, welche sich bei den einzelnen Metallen und den betreffenden Endkonzentrationen C, ausgedrückt in g-Äquivalenten pro Liter, ergeben haben und ihrer Konstanz zufolge als Maximaltensionen anzusehen waren. Häufig wandten wir die Metalle platiniert an, wodurch bekanntlich die Geschwindigkeit der

---

[1]) Timofejew, diese Zeitschr. 6, 147. 1890.

Wasserstoffentwickelung sehr beschleunigt wird; dass Gegenwart von Platin den Absolutwert der Maximalspannung ändern sollte, ist wohl von vornherein im höchsten Masse unwahrscheinlich und gaben unsere Versuche auch keinen Anhalt zu dieser Annahme.

Zink. Dasselbe kam in auf der Drehbank aus Stücken reinen Metalls gedrehten Spiralen zur Verwendung.

1. $C = 0{\cdot}13\,H_2SO_4 + 1{\cdot}3\ ZnSO_4;\ P = 18$ Atm.
2. $C = 0{\cdot}11\,H_2SO_4 + 1{\cdot}2\ ZnSO_4;\ P = 23{\cdot}5$ Atm.
3. $C = 0{\cdot}29\,H_2SO_4 + 1{\cdot}7\ ZnSO_4;\ P = 25{\cdot}6$ Atm.
4. $C = 0{\cdot}20\,H_2SO_4 + 0{\cdot}36\,ZnSO_4;\ P = 57$ Atm.
5. $C = 0{\cdot}35\,H_2SO_4 + 1{\cdot}15\,ZnSO_4;\ P = 29$ Atm.
6. $C = 0{\cdot}34\,H_2SO_4 + 1{\cdot}16\,ZnSO_4;\ P = 40{\cdot}2$ Atm.

Apparate, die mit reiner normaler Schwefelsäure oder mit 1·5 fach normaler Schwefelsäure und doppeltnormaler Zinkvitriollösung beschickt waren, explodierten bei Drucken von 70 bis 80 Atmosphären. Wenn die Zahlen untereinander auch zum Teil stark differieren (vergl. z. B. 1 und 2, 5 und 6), so ersieht man doch mit Sicherheit, dass mit zunehmender Säurekonzentration der Druck stark zunimmt und anderseits durch Gegenwart von Neutralsalz stark heruntergedrückt wird. Leider erreichte die Korrektion wegen der Abnahme des Säuretiters einen sehr hohen Betrag; da so die Endkonzentrationen der Säure mit einiger Unsicherheit behaftet sind, können die vorstehenden Zahlen nur zur ersten Orientierung dienen.

7. $C = 0{\cdot}68\,HCl + 0{\cdot}30\,ZnCl_2 + 1\,ZnSO_4;\ P = 48$ Atm.
8. $C = 0{\cdot}68\,HCl + 0{\cdot}30\,ZnCl_2 + 1\,ZnSO_4;\ P = 52$ Atm.

Apparate, die mit normaler Salzsäure beschickt waren, explodierten bei Drucken von 70 bis 80 Atm., wobei der Säuretiter etwa auf 0·7 bis 0·8 gesunken war. Dasselbe geschah bei einem mit normaler Essigsäure gefüllten Apparate.

Kadmium. $C = 0{\cdot}62\,HCl + 0{\cdot}3\,CdCl_2$, P ca. 44 Atm.

Eisen. Es kamen eiserne Nägel zur Verwendung.

$$C = 0{\cdot}46\,H_2SO_4 + 1{\cdot}04\,FeSO_4;\ P = 6{\cdot}4\ \text{Atm.}$$

Während hier bereits nach 3 Tagen Konstanz eingetreten war, liess ein mit normaler Schwefelsäure beschickter Apparat ein so langsames Ansteigen des Druckes erkennen, wie es in keinem andern Falle beobachtet war. Nach 8 Tagen betrug der Druck erst 5 Atm., nach 14 Tagen erst 6 Atm.; im Laufe eines Vierteljahrs erreichte er den Wert von 34 Atm., ohne dass jedoch der Gleichgewichtszustand erreicht zu sein schien. Die Abnahme des Säuretiters war auf 11 % zu schätzen. Ähnlich verhielt sich ein mit normaler Salzsäure beschickter Apparat.

Bei Anwendung doppeltnormaler Schwefelsäure fand bei einem Drucke von 90 Atm. Zertrümmerung des Apparates statt.

Mangan in Stückenform lieferte mit normaler Salzsäure in Berührung einen Druck von 52 Atm. Abnahme des Säuretiters ca. 11 %.

Nickel. Das Metall kam in Stückenform und platiniert zur Verwendung; die Konstanz des Druckes trat hier schneller ein als bei andern Metallen.

1. $C = 0{\cdot}94\, H_2SO_4 + 0{\cdot}07\, NiSO_4$; $P = 7{\cdot}5$ Atm.
2. $C = 1{\cdot}52\, H_2SO_4 + 0{\cdot}50\, NiSO_4$; $P = 42$ Atm.
3. $C = 0{\cdot}86\, HCl + 0{\cdot}15\, NiCl_2$; $P = 23{\cdot}1$ Atm.
4. $C = 0{\cdot}88\, HCl + 0{\cdot}15\, NiCl_2$; $P = 29{\cdot}0$ Atm.

Vielleicht ist gerade dieses Metall zu weiteren Versuchen über die Abhängigkeit der Maximaltension von der Konzentration, Temperatur etc. besonders geeignet.

Aluminium. Selbst bei Anwendung von 0·25 normaler Salzsäure waren die Apparate nicht widerstandsfähig genug, obwohl im Laufe der Reaktion der Titer sicherlich bis auf 0·15 herunterging. Die Zertrümmerung trat hier übrigens erst nach 20 Tagen ein; ein mit normaler HCl beschickter Apparat explodierte bereits wenige Stunden nach seiner Zusammensetzung.

Mangnesium. Eine Anzahl mit 0·25 H_2SO_4, 0·25 HCl, 0·1 CH_3COOH mit und ohne Gegenwart von Neutralsalz beschickter Apparate explodierten teils nach einigen Stunden, teils nach einigen Wochen. Ein mit neutraler doppelt normaler Magnesiumsulfatlösung und mit von Platindraht umwickeltem Magnesiumdraht zusammengesetzter Apparat zeigte nach 8 Tagen einen Druck von 95 Atm. und zersprang schliesslich.

Natrium. Selbst bei Anwendung eines einprozentigen Amalgams und einer zehnfachnormalen Natronlösung fand Zertrümmerung des Apparates infolge eines Druckes von 90 Atm. statt.

Kupfer und **Silber**, die mit Säuren bekanntlich Wasserstoff nicht entwickeln, können demgemäss nur nach Bruchteilen einer Atmosphäre zählende Maximaltensionen besitzen.

Wir enthalten uns vorläufig, weitere Schlüsse aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial zu ziehen und wollen nur noch darauf hinweisen, dass die Spannungsreihe, in welche nach den Versuchen von Fr. Streintz[1]) die in Lösungen ihrer Nitrate oder Chloride befindlichen Metalle sich einordnen lassen,

$$Mg,\ Zn,\ Al,\ Cd,\ Fe,\ Ni,\ Cu,\ Ag,$$

[1]) Wien. Ber. 77, 410. 1878.

offenbar auch den auf vergleichbare Konzentrationen der Lösungen reduzierten Werten der Maximaltensionen entspricht; nur würde bei einer Ordnung der Metalle nach der Grösse ihrer Maximaltensionen das Aluminium vor dem Zink zu stehen kommen.

Allerdings sind unsere Beobachtungen dem Einwande ausgesetzt, dass bei ihnen möglicherweise der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht und der Fortschritt der Reaktion nur stark verzögert sei. Wenn er auch in anbetracht des Umstandes, dass in vielen Fällen einer rapiden Zunahme des Druckes ein Zustand folgte, wo er während sehr langer Zeit sich wenigstens nicht nachweisbar änderte, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so wäre es doch im höchsten Masse erwünscht, denselben Gleichgewichtszustand von der anderen Seite her zu erreichen. Der direkte Weg wäre natürlich die Bestimmung des Druckes, mit welchem man Wasserstoff in Metallsalzlösungen hineinpressen muss, um gerade noch Metallabscheidung zu erhalten; allein in anbetracht der Thatsache, die auch wir gelegentlich konstatieren, dass man nämlich mit Kupfersulfatlösung Tage lang Wasserstoffgas von nach mehreren Atmosphären zählendem Drucke in Berührung bringen kann, ohne Ausfällung metallischen Kupfers zu erzielen, trotzdem die Maximaltension von Kupfer in Berührung mit seinen neutralen Lösungen sicherlich nur nach kleinen Bruchteilen einer Atmosphäre zählt, müssen wir schliessen, dass der von uns studierte Gleichgewichtszustand von der entgegengesetzten Seite aus noch ungleich schwieriger zu erreichen ist.

Ein anderer Weg, der ebenfalls zur gesuchten Maximaltension führen dürfte, würde darin bestehen, dass man die Metallsalzlösung elektrolysiert und den Druck bestimmt, bei welchem an der Kathode die Wasserstoffentwickelung aufhört und die Metallabscheidung beginnt. Thatsächlich beobachteten wir denn auch, wie bei der Elektrolyse einer bezüglich des Gehaltes an Schwefelsäure und Zinksulfat je 0·5-normalen Lösung, wobei als Anode Zinkamalgam und als Kathode ein Platindraht diente, mit zunehmendem Druck eine immer reichlichere Zinkabscheidung stattfand; allein sie war immer noch von Wasserstoffentwickelung begleitet, bis der Apparat schliesslich zersprang, und ein scharfer Übergangspunkt liess sich nicht konstatieren. Wahrscheinlich wirken die durch die Elektrolyse in der Nähe der Kathode hervorgerufenen Konzentrationsänderungen im hohen Masse störend.

Wir wollen unsere Mitteilung nicht ohne den Hinweis schliessen, dass wir in den Ergebnissen unserer bisherigen, übrigens nicht ganz einfachen und gefahrlosen Versuche nur den ersten Anfang einer eingehenderen Erforschung eines chemischen Gleichgewichtszustandes er-

blicken, dessen hohes theoretisches Interesse aus den im ersten Teile unserer Notiz mitgeteilten Betrachtungen wohl zur Genüge erhellt. Da wir äusserer Umstände willen die gemeinschaftliche Fortführung unserer Versuche abbrechen mussten, veröffentlichen wir jetzt schon die bisherigen Resultate, deren Unvollständigkeit niemand mehr empfinden kann, als wir selber; doch wir entschlossen uns zur Publikation in der Hoffnung, die Aufmerksamkeit auf ein bisher zu wenig beachtetes Gebiet zu lenken, für dessen Erforschung wir die leitenden Prinzipien gegeben zu haben glauben, welches seinen experimentellen Ausbau jedoch noch fast völlig von der Zukunft zu erwarten hat.

Dorpat und Göttingen, im Juni 1891.

Über den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen anorganischen und organischen Halogenverbindungen.

Von

Mejer Wildermann.

(Erste Mitteilung.)

In Liebigs Annalen, **225**, teilte Herr Brix seine Untersuchungen über den Austausch von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen mit, die er auf Anlass des Herrn Prof. Lothar Meyer unternommen hat. Herr Brix untersuchte die Einwirkung der Halogenverbindungen der anorganischen Elemente *Ca*, *Ba*, *Cu*, *Zn*, *Cd*, *Fe*, *Pb*, *As*, *Sb* und *Bi* auf die organischen Halogenverbindungen Äthyljodid, Isobutylchlorid, Benzylchlorid und Monochloressigäther. Die Versuche von Brix wurden aber in weiten Temperaturgrenzen (von 8° bis 160°) ausgeführt; in vielen Fällen wurden sie in Gegenwart von Alkohol, als besserem Lösungsmittel, ausgeführt; der Alkohol konnte aber störend wirken, häufig zur Ätherbildung, Zersetzung in basische Salze, zur Polymerisation des organischen Radikals führen; aus diesen Gründen war es noch schwer, aus den Untersuchungen von Brix eine Gesetzmässigkeit zu entnehmen, und Herr Köhnlein, der auf Anlass des Herrn Prof. Lothar Meyer dieselbe Arbeit wieder aufnahm und fortsetzte, trug daher schon mehr Sorge dafür, dass die Schwankungen der Temperatur in engere Grenzen eingeschlossen blieben, arbeitete mit wasserfreien Substanzen, ohne Anwendung von Alkohol. Von den anorganischen Halogenverbindungen untersuchte Köhnlein ausser den von Brix untersuchten noch die Halogenverbindungen von *Mg*, *P*, *Ti*, *Mn*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Sr*, *Sn*; von den organischen Halogenderivaten wählte er zuerst zum Gegenstand seiner Untersuchung auch Jodäthyl, Isobutylchlorid und Monochloressigäther, er gab aber bald darauf seine Untersuchungen mit diesen Halogenderivaten auf und fand es bequemer und zweckentsprechender, seine Untersuchungen mit den normalen Propylchlorid, Propylbromid

und Propyljodid fortzusetzen. Indem ich hier auf die von den Herren Brix und Köhnlein ausgeführten Untersuchungen hinweise (Ann. **225**), muss ich hier die Resultate erwähnen, zu welchen Herr Köhnlein auf Grund seiner Untersuchungen gelangt ist.

„Fassen wir die Ergebnisse aller bisherigen Versuche zusammen, so ergiebt sich folgendes:

Chlor wird vor Brom und Jod, Brom vor Jod bevorzugt von:

K, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Mn, Co;

doch können *Sr*, *Ba* und *Co* unter Umständen eine geringe Umsetzung im entgegengesetzten Sinne geben.

Schwankend verhalten sich:

Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni,

von welchen die Salze der vier ersteren leicht weitgehende Zersetzungen der organischen Substanz erzeugen, während die beiden letzteren, *Fe*, *Ni*, träge im Umsatz erscheinen.

Das Jod bevorzugen vor Brom und Chlor, Brom vor Chlor die folgenden:

Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb.

Gar kein Umsatz war zu erzielen mit den Verbindungen von:

P und *Ti*.

Obschon die angestellten Versuche schon ziemlich zahlreich sind, lassen sie doch das diesem verschiedenen Verhalten zu Grunde liegende Gesetz noch nicht völlig erkennen. Doch lassen sich schon einige Regeln angeben: die schwer reduzierbaren leichten Metalle bevorzugen durchweg das Chlor, so die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und das Aluminium. Die leicht reduzierbaren Schwermetalle ziehen meistens das Jod vor. Auch von den oben als schwankend angegebenen scheinen *Zn*, *Cd* und *Tl* leichter ihr Chlor gegen das Jod einer organischen Substanz, als umgekehrt Jod gegen das Chlor derselben auszutauschen.

Die Versuche mit *Bi* wurden ausschliesslich bei Gegenwart von Alkohol angestellt und lieferten verwickelte Zersetzungen, so dass auf dieses Element eine sichere Angabe nicht zu machen ist.

Von Schwermetallen ziehen nur zwei, *Mn* und *Co*, entschieden das Chlor vor, *Fe* und *Ni* geben Umsetzungen in einem wie im anderen Sinne, jedoch nur schwierig und träge. Diese vier Metalle haben alle ziemlich kleine Atomgewichte. Sie stehen ausserdem in ihrer Reduzierbarkeit in der Mitte zwischen den leicht reduzierbaren schweren und den schwer reduzierbaren leichten Metallen. Ob eine dieser Eigen-

schaften mit ihrem Verhalten in den beschriebenen Versuchen in naher Beziehung steht, ist zur Zeit nicht zu entscheiden."

Aus folgenden Gründen schien es mir von Interesse zu sein, eine eingehende Untersuchung der Einwirkung der organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander wieder zu unternehmen:

Erstens schien es mir, dass Herr Köhnlein noch wenig berechtigt war, eine solche Klassifikation der Elemente aufzustellen. Von rein theoretischem Standpunkte war es anzunehmen, dass dem Austausche von Chlor, Brom und Jod zwischen organischen und anorganischen Halogenverbindungen ein und dasselbe Gesetz zu Grunde liegt; wenn nach den Untersuchungen von Köhnlein die Elemente *Zn, Cd, Tl, Bi, Fe, Ni, Co, Sr, Ba* sich schwankend verhalten und zu einem Umtausch der Halogene in dem einen, wie in dem anderen Sinne fähig sind, warum soll das auch bei den anderen Elementen, wie *K, Mg, Ca, Al, Mn, Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb, P* und *Ti*, bei ganz analogen Prozessen nicht mehr der Fall sein? Es lag der Gedanke nahe, dass bei der Einwirkung von organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander wir überall mit reciproken Reaktionen zu thun haben, dass die Klassifikation der Elemente durch Köhnlein nur dadurch unrichtig ausgefallen ist, weil die Zahl der umgesetzten im Verhältnis zu den unverändert gebliebenen Molekülen bei einigen Elementen sehr klein ist und der Umtausch nicht oder nicht genügend mit allen chemischen Mitteln nachweisbar ist.

Zweitens tragen die Untersuchungen von Brix und Köhnlein einen rein qualitativen Charakter. Sogar Köhnlein trug wenig Sorge für genaue Messungen der Zeit der Einwirkung der Halogenverbindungen aufeinander, arbeitete bei verschiedenen Temperaturen, wendete bei seinen Versuchen verschiedene Mengen Substanz an u. s. w. Es lässt sich daher derjenige Einfluss, welchen das Atomgewicht des Elementes sowie die Stellung des letzteren im periodischen System auf den Verlauf des Prozesses ausüben, aus ihren Untersuchungen noch nicht entnehmen. Die Untersuchungen von Köhnlein und Brix sind dennoch insofern sehr interessant, als sie den ersten Versuch darstellen, die bei der Einwirkung von organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander sich abspielenden Prozesse unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen, und die Anregung zu weiterer Forschung geben. Man wird aber ohne Zweifel zu sicheren und allgemeinen Gesichtspunkten in dem oben angegebenen Sinne erst dann gelangen können, wenn diese Prozesse eingehender studiert und die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Prozesse gemessen sein werden.

Drittens haben die Herren **Brix** und **Köhnlein** bei ihren Untersuchungen nur die Bedeutung der anorganischen Elemente ins Auge gefasst; es ist aber auch von Interesse, die Rolle des **organischen Radikals** bei dieser Einwirkung der organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander zu untersuchen. Dies wird um so mehr von Interesse sein, wenn der Nachweis geführt sein wird, dass die hier besprochenen Reaktionen alle reciproke sind. Die Ergebnisse, zu welchen ich auf Grund der Untersuchung der Geschwindigkeit der Halogenierung der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gelangte (siehe vorläufige Mitteilung in den Berichten d. d. Chem. Ges. **23**, 3174), und über welche ich mich in der nächsten Zeit ausführlicher auszusprechen Gelegenheit haben werde, liessen mich ausserdem annehmen, dass bei der Einwirkung der Halogenderivate der homologen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe auf die Halogenmetalle es am besten gelingen wird, denjenigen Einfluss zu ermitteln, welchen die Zahl der CH_2-Gruppen, die Zahl und Art der negativen Elemente im organischen Halogenderivate, sowie die Konstitution dieses letzteren auf den Verlauf des Prozesses ausüben.

I.

In dieser ersten Abhandlung werde ich vor der Hand den Nachweis führen, dass die chemischen Reaktionen, die sich bei der Einwirkung der organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander abspielen, alle reciproke sind, und ausserdem einige in rein chemischem Sinne wichtige Ergebnisse mitteilen, welche sich gleichzeitig bei dieser Untersuchung ergaben.

Herr **Köhnlein** konstatierte den stattgefundenen Umsatz dadurch, dass er nach einiger Zeit der Einwirkung der organischen und anorganischen Halogenverbindungen aufeinander das organische Halogenderivat abdestillierte, aus den zurückgebliebenen anorganischen Halogenverbindungen Silbersalze darstellte und in diesen letzteren den Prozentgehalt an Chlor und Jod oder an Chlor und Brom, resp. an Brom und Jod ermittelte; dazu setzte er eine bestimmte Menge des erhaltenen Gemisches von Chlorbromsilber, resp. Chlorjodsilber dem Chlorstrom aus, und aus dem Gewichtsverlust berechnete er den prozentischen Umsatz, welcher bei der Reaktion stattgefunden hatte. Eine einfache Berechnung zeigt aber, dass, wenn die genommene Menge des Chlorbromsilbers 0·3 g ist und die Menge des Bromsilbers im Gemische 1 Prozent ausmacht, der Verlust an Gewicht bei der Verwandlung des Bromsilbers in Chlorsilber nur cirka 0·001 g betragen wird; wo die Umwandlung

daher nur Bruchteile eines Prozentes beträgt, kann der stattgefundene Umsatz auf diese Weise gar nicht nachgewiesen werden.

Ein spezieller Fall giebt uns aber die Möglichkeit, sehr kleine Umsetzungen zu konstatieren und zu messen, und den Satz, dass die bei der Einwirkung von organischen und anorganischen Halogenderivaten aufeinander sich abspielenden Prozesse überall reciproke sind, mit voller Sicherheit festzustellen: aus Isobutylen und Isamylen gelingt es nicht, ihre Jodide durch Anlagerung von Jod zu erhalten; diese Thatsache glaubte ich in der Weise auffassen zu können, dass Isobutylen- und Isamylenjodid weniger beständig sind, als Äthylen- und Propylenjodid, und dadurch schon bei ihrem Entstehen wieder in C_4H_8, resp. C_5H_{10} und J_2 zerfallen. Es war daher von diesem Standpunkte aus zu erwarten, dass bei der Einwirkung der Jodmetalle auf Isobutylen- und Isamylenbromid, falls ein Umtausch der Halogene überhaupt stattfindet, sich Jod unter Bildung von Isobutylen und Isamylen ausscheiden wird.

War nun die genommene Menge z. B. des Jodsilbers 0·5 g, so wird sich cirka 0·003 g Jod ausscheiden, wenn 1 Prozent Bromsilber infolge des Umtausches sich bilden wird, der Gewichtsverlust des JAg selbst wird dagegen nur cirka 0·001 g ausmachen. Während die Gewichts-Zunahme oder -Abnahme in der Grösse eines Bruchteils eines Milligramms uns nicht berechtigen, den Schluss zu ziehen, dass ein Umtausch überhaupt stattgefunden hat, kann man nach den Angaben von Mohr (Titriermethode, Bd. I, S. 296) mit der grössten Schärfe noch die kleinsten Mengen freies Jod bestimmen: so wurden von ihm 0·012654 Jod aus einer eigens dargestellten Lösung mit einer Pipette herausgenommen und mit einer $\frac{N}{100}$-Lösung von unterschwefelsaurem Natron titriert; es waren hierbei 10 ccm erforderlich: diese geben auch genau 0·012654 Jod an.

Nach den Untersuchungen von Köhnlein bevorzugen

Cu, Ag, Hg, Sn, Pb, As, Sb

das Jod vor Brom und Chlor, Brom vor Chlor und gehören nicht zu denjenigen Elementen, welche sich „schwankend" verhalten und „unter Umständen geringe Umsetzungen im entgegengesetzten Sinne geben". Um die Frage zu entscheiden, ob die oben erwähnten Metalle auch zu einem Umsatz im entgegengesetzten Sinne fähig sind, untersuchte ich die Einwirkung des Isobutylenbromids und Isamylenbromids auf

Cu_2J_2, AgJ, HgJ_2, SnJ_2, PbJ_2, AsJ_3, SbJ_3.

Um aber zu mehr allgemeinen Gesichtspunkten zu gelangen, untersuchte ich ausserdem gleichzeitig noch die Einwirkung des Äthylen-

bromids, Propylenbromids und Trimethylenbromids auf die oben angegebenen Jodmetalle. Bevor ich aber die Resultate der Untersuchung mitteile, sei hier angegeben, in welcher Weise vorliegende Untersuchungen ausgeführt wurden.

Es wurden speziell auf der Fabrik Desaga-Heidelberg angefertigte cylindrische Röhrchen mit flachem Boden, 14 mm innerem Durchmesser, 16 mm hoch, zuerst auf die Trockenheit des Wageraums gebracht und dann gewogen; das feinzerriebene und trockene Halogenmetall wurde dann in das Röhrchen in einer Menge, welche ca. 0·5 g Jodsilber äquivalent ist, möglichst rasch hineingebracht, der obere Teil des Röhrchens mit einem Tuche ausgewischt und durch eine neue Wägung die Menge der genommenen Menge Jodmetalls bestimmt. Das Röhrchen wurde dann im oberen Teil zu einem Trichter aufgezogen und nach dem Erkalten wieder gewogen (denn das Röhrchen erleidet immer beim Ausziehen einen kleinen Verlust an Gewicht), der genommenen Menge des Jodmetalls wurden dann ca. 10 Äquivalente des Halogenderivats mittelst einer feinen Pipette zugeführt, das Röhrchen abgeschmolzen und nach dem Erkalten mit dem abgeschmolzenen Teile des Röhrchens zusammen gewogen. Auf diese Weise wurde die Menge des genommenen Halogenderivats bestimmt.

Da die hier angestellten Versuche alle unter denselben Bedingungen ausgeführt werden sollten, so fand ich es zweckmässiger 10 Äquivalente des Halogenderivats statt eines überall anzuwenden und zwar aus folgenden Gründen: erstens bleibt immer auf den Wänden des Röhrchens etwas vom Halogenderivat haften; ein kleiner Teil des Halogenderivats wird somit dem Bereiche der Einwirkung entzogen; zweitens, ist die genaue Abwägung der berechneten Menge des Halogenderivats vor dem Zuschmelzen des Röhrchens infolge der Flüchtigkeit von mehreren derselben nicht gut möglich; drittens, ist ein kleiner Verlust an Substanz während des Zuschmelzens des Röhrchens unvermeidlich. Der unvermeidliche Unterschied zwischen der berechneten und der wirklich genommenen Menge des Halogenderivats wird aber auf den Verlauf des Prozesses bei der Anwendung von 10 Äquivalenten von kleinerem Einfluss sein müssen, als bei der Anwendung von einem Äquivalent.

Das so angefertigte Röhrchen wurde dann in Wasserdampf eine bestimmte Zeit erhitzt und dann zur Untersuchung verwendet: 1. wollte man die Quantität des ausgeschiedenen Jod bestimmen, so wurde das Röhrchen in einen Druckcylinder mit Jodkaliumlösung geworfen, zertrümmert und mit unterschwefeligsaurem Natron titriert; 2. wollte man das Gemenge der anorganischen Halogenverbindungen

näher untersuchen, so wurde das Röhrchen geöffnet und dabei Sorge dafür getragen, dass keine Glassplitter in den Röhreninhalt hineinkamen. In dem speziellen Falle, wo man die Halogenderivate auf eine bestimmte Menge von Chlorsilber oder Bromsilber resp. Jodsilber einwirken liess, wurde der Röhreninhalt durch einen Platintiegel mit Siebboden, welcher mit fein verteiltem Asbest beschickt war, auf der Saugpumpe abfiltriert, der *Ag*-Niederschlag mit Alkohol und Äther vom organischen Halogenderivat resp. auch vom beigemengten Jod freigewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen; durch neues Waschen des Tiegelinhalts mit Äther, Trocknen und Wägen wurde konstatiert, ob die Silbersalze gänzlich frei von den Halogenderivaten waren, und in diesem letzten Falle gab somit die Gewichtsabnahme in der genommenen Menge des Halogensilbers die Grösse des stattgefundenen Umtausches an. Ich habe es aus einigen Gründen vorgezogen den Titer der zur Titration des während der Reaktion ausgeschiedenen Jods verwendeten Lösung von unterschwefligsaurem Natron folgendermassen zu bestimmen: ein dünnes unten zu einer Kugel ausgeblasenes Röhrchen wurde gewogen, mit Brom, welches vorher mehrere Mal mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt wurde, bis zur Hälfte der Kugel gefüllt, im oberen Teil des Röhrchens zugeschmolzen, wieder gewogen: auf diese Weise wurde die Menge des genommenen trockenen Broms bestimmt. Das Röhrchen mit Brom wurde dann in einen gutschliessenden Druckcylinder mit Jodkalium-Lösung geworfen, zertrümmert und das ausgeschiedene Jod mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron titriert. Ein zweites Röhrchen diente zur Kontrolle.

1. 0·351 g Brom äquiv. 0·5648 g Jod erfordert 360·5 ccm,

2. 0·454 g Brom äquiv. 0·7305 g Jod erfordert 466·3 ccm,

1 ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung gab bei der Titration in beiden Fällen 0·001566 g Jod an.

Tabelle I.

0·5 g JAg äquiv. 0·393 g SnJ_2, äquiv. 0·4913 g HgJ_2, äquiv. 0·4042 g Cu_2J_2, äquiv. 0·4897 g PbJ_2, äquiv. 0·3223 g AsJ_3, äquiv. 0·3561 g SbJ_3.

	Genommenes Halogenmetall	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die bei der Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlichen ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung	Der Prozentumsatz des Halogenmetalls beträgt
			Zinnjodür.			
Äthylenbromid	0·3940	1·9988	1·9900	4 Stunden	Kein Jod nachweisbar	—
	0·3944	2·0008	1·9950	8 Stunden		—

(Fortsetzung der Tabelle I.)

	Genommenes Halogenmetall	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die bei der Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlichen ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung	Der Prozentumsatz des Halogenmetalls beträgt
Zinnjodür (Fortsetzung).						
Propylenbromid	0·3919	2·1362	2·1295	4 Stunden	In konz. Lösung schwache Blaufärbung durch Stärkelösung	—
	0·3925	2·1394	2·1354	8 Stunden		—
Trimethylenbromid	0·3942	2·1487	2·1405	4 Stunden	Keine Jodausscheidung	—
	0·3945	2·1503	2·1655	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·3940	2·3777	2·3765	4 Stunden	28·7 ccm	16·7%
	0·3965	2·3947	2·3568	4 Stunden	29·2 ccm	16·88%
Isamylenbromid	0·3944	2·4477	2·4400	4 Stunden	5·4 ccm	3·1%
	0·3985	2·4732	2·4652	4 Stunden	5·6 ccm	3·2%
Quecksilberjodid.						
Äthylenbromid	0·4905	2·0362	2·0415	4 Stunden	0·1—0·2 ccm	0·05% bis 0·1%
	0·4955	2·0570	2·0500	4 Stunden		
Propylenbromid	0·4000	1·7842	1·7745	4 St. 15 Min.	8·4 ccm	5·8%
	0·4035	1·7997	1·7854	4 St. 15 Min.	8·7 ccm	6·0%
Trimethylenbromid	0·4906	2·1880	2·1795	4 Stunden	In konz. Lösung schwache Blaufärbung durch Stärkelösung	—
	0·4900	2·1850	2·1800	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4762	2·2712	2·2855	4 Stunden	30·2 ccm	17·7%
	0·4913	2·3433	2·3915	4 Stunden	32·5 ccm	18·5%
Isamylenbromid	0·4955	2·5165	2·5340	4 Stunden	87·4 ccm	49·4%
	0·4933	2·5053	2·5000	4 Stunden	86·4 ccm	49·4%
Kupferjodür.						
Äthylenbromid	0·4089	2·0258	2·0092	4 Stunden	0·1—0·2 ccm	0·06% bis 0·12%
	0·4048	2·0055	2·0152	4 Stunden		
Propylenbromid	0·4076	2·1696	2·1810	4 Stunden	1·4 ccm	0·8%
	0·4057	2·1596	2·1650	4 Stunden	1·4 ccm	0·81%
Trimethylenbromid	0·4066	2·1643	2·1585	4 Stunden	Keine Jodausscheidung	—
	0·4057	2·1536	2·1500	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4057	2·3093	2·3111	4 Stunden	15·9 ccm	9·2%
	0·4008	2·2813	2·2837	4 Stunden	15·4 ccm	9%
Isamylenbromid	0·4074	2·4692	2·4805	4 Stunden	7·1 ccm	4%
Bleijodid.						
Äthylenbromid	0·4935	2·0190	2·0300	4 Stunden	4·5 ccm	2·6%
	0·4905	2·0073	2·0050	4 Stunden	4·4 ccm	2·5%
Propylenbromid	0·4933	2·1685	2·1693	4 Stunden	8·7 ccm	5%
	0·4900	2·1540	2·1600	4 Stunden	8·5 ccm	4·9%
Trimethylenbromid	0·4865	2·1386	2·1425	4 Stunden	Schwache Blaufärbung durch Stärke	—
	0·4885	2·1474	2·1405	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4880	2·2938	2·2970	4 Stunden	168·7 ccm	98·2%
	0·4893	2·3000	2·2985	4 Stunden	169·5 ccm	98·4%
Isamylenbromid	0·4973	2·4892	2·4774	4 Stunden	126·9 ccm	69%
	0·4952	2·4786	2·4705	4 Stunden	125·6 ccm	68·8%

näher untersuchen, so wurde das Röhrchen geöffnet und dabei Sorge dafür getragen, dass keine Glassplitter in den Röhreninhalt hineinkamen. In dem speziellen Falle, wo man die Halogenderivate auf eine bestimmte Menge von Chlorsilber oder Bromsilber resp. Jodsilber einwirken liess, wurde der Röhreninhalt durch einen Platintiegel mit Siebboden, welcher mit fein verteiltem Asbest beschickt war, auf der Saugpumpe abfiltriert, der *Ag*-Niederschlag mit Alkohol und Äther vom organischen Halogenderivat resp. auch vom beigemengten Jod freigewaschen, bei 130° getrocknet und gewogen; durch neues Waschen des Tiegelinhalts mit Äther, Trocknen und Wägen wurde konstatiert, ob die Silbersalze gänzlich frei von den Halogenderivaten waren, und in diesem letzten Falle gab somit die Gewichtsabnahme in der genommenen Menge des Halogensilbers die Grösse des stattgefundenen Umtausches an. Ich habe es aus einigen Gründen vorgezogen den Titer der zur Titration des während der Reaktion ausgeschiedenen Jods verwendeten Lösung von unterschwefligsaurem Natron folgendermassen zu bestimmen: ein dünnes unten zu einer Kugel ausgeblasenes Röhrchen wurde gewogen, mit Brom, welches vorher mehrere Mal mit konz. Schwefelsäure ausgeschüttelt wurde, bis zur Hälfte der Kugel gefüllt, im oberen Teil des Röhrchens zugeschmolzen, wieder gewogen: auf diese Weise wurde die Menge des genommenen trockenen Broms bestimmt. Das Röhrchen mit Brom wurde dann in einen gutschliessenden Druckcylinder mit Jodkalium-Lösung geworfen, zertrümmert und das ausgeschiedene Jod mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron titriert. Ein zweites Röhrchen diente zur Kontrolle.

1. 0·351 g Brom äquiv. 0·5648 g Jod erfordert 360·5 ccm,
2. 0·454 g Brom äquiv. 0·7305 g Jod erfordert 466·3 ccm,

1 ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung gab bei der Titration in beiden Fällen 0·001566 g Jod an.

Tabelle I.

0·5 g JAg äquiv. 0·393 g SnJ_2, äquiv. 0·4913 g HgJ_2, äquiv. 0·4042 g Cu_2J_2, äquiv. 0·4897 g PbJ_2, äquiv. 0·3223 g AsJ_3, äquiv. 0·3561 g SbJ_3.

	Genommenes Halogenmetall	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die bei der Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlichen ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung	Der Prozentumsatz des Halogenmetalls beträgt
Zinnjodür.						
Äthylenbromid	0·3940	1·9988	1·9900	4 Stunden	Kein Jod nachweisbar	—
	0·3944	2·0008	1·9950	8 Stunden		—

(Fortsetzung der Tabelle I.)

	Genommenes Halogenmetall	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die bei der Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlichen ccm S_2O_3-Na_2-Lösung	Der Prozentumsatz des Halogenmetalls beträgt
			Zinnjodür (Fortsetzung).			
Propylenbromid	0·3919	2·1362	2·1295	4 Stunden	In konz. Lösung schwache Blaufärbung durch Stärkelösung	—
	0·3925	2·1394	2·1354	8 Stunden		—
Trimethylenbromid	0·3942	2·1487	2·1405	4 Stunden	Keine Jodausscheidung	—
	0·3945	2·1503	2·1655	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·3940	2·3777	2·3765	4 Stunden	28·7 ccm	16·7%
	0·3965	2·3947	2·3568	4 Stunden	29·2 ccm	16·88%
Isamylenbromid	0·3944	2·4477	2·4400	4 Stunden	5·4 ccm	3·1%
	0·3985	2·4732	2·4652	4 Stunden	5·6 ccm	3·2%
			Quecksilberjodid.			
Äthylenbromid	0·4905	2·0362	2·0415	4 Stunden	0·1—0·2 ccm	0·05% bis 0·1%
	0·4955	2·0570	2·0500	4 Stunden		
Propylenbromid	0·4000	1·7842	1·7745	4 St. 15 Min.	8·4 ccm	5·8%
	0·4035	1·7997	1·7854	4 St. 15 Min.	8·7 ccm	6·0%
Trimethylenbromid	0·4906	2·1880	2·1795	4 Stunden	In konz. Lösung schwache Blaufärbung durch Stärkelösung	—
	0·4900	2·1850	2·1800	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4762	2·2712	2·2855	4 Stunden	30·2 ccm	17·7%
	0·4913	2·3433	2·3915	4 Stunden	32·5 ccm	18·5%
Isamylenbromid	0·4955	2·5165	2·5340	4 Stunden	87·4 ccm	49·4%
	0·4933	2·5053	2·5000	4 Stunden	86·4 ccm	49·4%
			Kupferjodür.			
Äthylenbromid	0·4089	2·0258	2·0092	4 Stunden	0·1—0·2 ccm	0·06% bis 0·12%
	0·4048	2·0055	2·0152	4 Stunden		
Propylenbromid	0·4076	2·1696	2·1810	4 Stunden	1·4 ccm	0·8%
	0·4057	2·1596	2·1650	4 Stunden	1·4 ccm	0·81%
Trimethylenbromid	0·4066	2·1643	2·1585	4 Stunden	Keine Jodausscheidung	—
	0·4057	2·1536	2·1500	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4057	2·3093	2·3111	4 Stunden	15·9 ccm	9·2%
	0·4008	2·2813	2·2837	4 Stunden	15·4 ccm	9%
Isamylenbromid	0·4074	2·4692	2·4805	4 Stunden	7·1 ccm	4%
			Bleijodid.			
Äthylenbromid	0·4935	2·0190	2·0300	4 Stunden	4·5 ccm	2·6%
	0·4905	2·0073	2·0050	4 Stunden	4·4 ccm	2·5%
Propylenbromid	0·4933	2·1685	2·1693	4 Stunden	8·7 ccm	5%
	0·4900	2·1540	2·1600	4 Stunden	8·5 ccm	4·9%
Trimethylenbromid	0·4865	2·1386	2·1425	4 Stunden	Schwache Blaufärbung durch Stärke	—
	0·4885	2·1474	2·1405	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·4880	2·2938	2·2970	4 Stunden	168·7 ccm	98·2%
	0·4893	2·3000	2·2985	4 Stunden	169·5 ccm	98·4%
Isamylenbromid	0·4973	2·4892	2·4774	4 Stunden	126·9 ccm	69%
	0·4952	2·4786	2·4705	4 Stunden	125·6 ccm	68·8%

(Fortsetzung der Tabelle I.)

	Genommenes Halogenmetall	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die bei der Titration des ausgeschiedenen Jods erforderlichen ccm $S_2O_3Na_2$-Lösung	Der Prozentumsatz des Halogenmetalls beträgt
Arsentrijodid.						
Äthylenbromid	0·3238	2·0090	2·0025	4 Stunden	2·5 ccm	1·44 %
	0·3228	2·0028	2·0050	4 Stunden	2·4 ccm	1·39 %
Propylenbromid	0·3199	2·1327	2·1405	4 Stunden	6·8 ccm	3·98 %
	0·3205	2·1367	2·1400	4 Stunden	6·6 ccm	3·86 %
Trimethylenbromid	0·3235	2·1567	2·1650	4 Stunden	5·2 ccm	3·1 %
	0·3225	2·1500	1·1550	4 Stunden	5·0 ccm	2·9 %
Isobutylenbromid	0·3203	2·2833	2·2915	4 Stunden	8·8 ccm	5·1 %
	0·3213	2·2904	2·2955	4 Stunden	8·9 ccm	5·2 %
Antimontrijodid.						
Äthylenbromid	0·3565	2·0139	2·0205	4 Stunden	Keine Jodausscheidung nachweisbar; der *Sb*-Niederschlag nicht näher untersucht	—
	0·3560	2·0111	2·0165	8 Stunden		—
Propylenbromid	0·3555	2·1578	2·1545	4 Stunden		—
	0·3562	2·1620	2·1650	8 Stunden		—
Trimethylenbromid	0·3603	2·1863	2·1850	4 Stunden	Keine Jodausscheidung	—
	0·3582	2·1742	2·1655	8 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·3538	2·2963	2·2965	4 Stunden	54·3 ccm	31·6 %
	0·3548	2·3028	2·2985	4 Stunden	55·3 ccm	32·1 %
Amylenbromid	0·3568	2·4659	2·4934	4 Stunden	30·8 ccm	17·8 %
	0·3578	2·4728	2·4785	4 Stunden	30·7 ccm	17·6 %
Silberjodid.						
Äthylenbromid	0·5030	2·0189	2·0198	4 Stunden	0·1—0·2 ccm	0·06 % bis 0·12 %
	0·5064	2·0325	2·0246	4 Stunden		
	0·5009	2·0104	2·0097	8 Stunden	0·2—0·3 ccm	0·12 % bis 0·18 %
	0·4986	2·0012	2·0034	8 Stunden		
Propylenbromid	0·5008	2·1592	2·1623	4 Stunden	1·8 ccm	1·0 %
	0·5025	2·1670	2·1634	4 Stunden	1·8 ccm	1·0 %
Trimethylenbromid	0·5040	2·1735	2·1685	4 Stunden	Konz. Lösung schwach blaugefärbt durch Stärke	—
	0·5017	2·1636	2·1655	8 Stunden		—
	0·4997	2·1549	2·1556	24 Stunden		—
Isobutylenbromid	0·5015	2·3126	2·3186	4 Stunden	10·1 ccm	5·8 %
	0·5000	2·3057	2·3166	4 Stunden	9·9 ccm	5·7 %
	0·4992	2·3019	2·3089	4 Stunden	9·9 ccm	5·9 %
Isoamylenbromid	0·5035	2·4724	2·4834	4 Stunden	1·5 ccm	0·9 %
	0·5015	2·4625	2·4585	4 Stunden	1·4 ccm	0·8 %
flüssiges Tribrompentan	0·4956	—	(1·4303)	4 Stunden	0·2—0·3 ccm	0·11 % bis 0·18 %
	0·4908	—	(1·4450)	4 Stunden		
flüss. Tetrabrompentan	0·4986	2·0650	2·0620	4 Stunden	4·3—4·7 ccm	2·5 % bis 2·7 %
	0·4980	2·0626	2·0535	4 Stunden		
Tribromhydrin	0·5053	2·0209	2·0275	4 Stunden	0·7 ccm	0·4 %

Tabelle II.

Silberjodid.

	JAg genommen	Die ber. Menge von 10 Mol. des Halogenderivats	Die genommene Menge des Halogenderivats	Zeit der Einwirkung	Die Gewichtsabnahme der genommenen Menge Jodsilbers	Prozentumsatz des gewonnenen Jodsilbers in Bromsilber
Äthylbromid	0·4938	2·2989	2·2905	5 Stunden	0·0020	2·06%
	0·5067	2·3582	2·3525	35 Stunden	0·0043	4·31%
Propylbromid	0·4957	2·6033	2·6100	5 Stunden	0·0006	0·62%
	0·4993	2·6222	2·6287	16 Stunden	0·0049	4·4%
	0·5006	2·6295	2·6355	35 Stunden	0·0055	5·6%
Isopropylbromid	0·4995	2·6233	2·6287	5 Stunden	0·0006	0·61%
	0·5005	2·6285	2·6350	35 Stunden		0·61%
Isamylbromid	0·5062	3·2635	3·2595	5 Stunden	0·0020	2·00%
	0·5005	3·2270	3·2205	35 Stunden	0·0045	4·6%
$C_5H_{10}.BrH$	0·5015	3·2334	3·2405	5 Stunden	0·0005	6·56%
	0·5000	3·2241	3·2295	38 Stunden	0·0033	3·5%
Äthylenbromid	0·5035	2·0210	2·0195	5 Stunden	0·0006	0·61%
	0·5019	2·0146	2·0100	5 Stunden	0·0008	0·81%
Propylenbromid	0·4993	2·1542	2·1600	5 Stunden	0·0012	1·2%
	0·5030	2·1693	2·1615	5 Stunden	0·0009	0·91%
Trimethylenbromid	0·4987	2·1503	2·1615	5 Stunden	0·0018	1·8%
	0·5005	2·1584	2·1670	5 Stunden	0·0015	1·5%
Isobutylenbromid	0·5007	2·3089	2·3100	5 Stunden	0·0050	5·18%
	0·5017	2·3144	2·3167	5 Stunden	0·0056	5·6%
Isamylenbromid	0·5027	2·4684	2·4754	5 Stunden	0·0013	1·3%
	0·5045	2·4754	2·4870	5 Stunden	0·0016	1·6%
flüssiges Tribrompentan	0·4966	—	1·4480	5 Stunden	0·0004	0·4%
flüssiges	0·4983	2·0638	2·0550	5 Stunden	0·0035	3·5%
Tetrabrompentan	0·4988	2·0658	2·0600	5 Stunden	0·0028	2·8%
Tribromhydrin	0·5075	2·0297	2·0285	5 Stunden	0·0009	0·9%

I. Aus den obigen Tabellen I geht hervor:

1. dass die Jodide von *Ag, Pb, Sn, As, Sb, Hg* mit den organischen Bromverbindungen ihre Halogene austauschen und somit auch zu einem Austausche der Halogene im entgegengesetzten Sinne, als in dem von Köhnlein angegebenen, fähig sind. Die Ausscheidung von Jod ergiebt sich nicht nur beim Isobutylen und Isamylen, aus welchen es keine Jodadditionsprodukte darzustellen gelingt, sondern bei allen Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe von der Zusammensetzung $C_nH_{2n}X_2$, $C_nH_{2n-1}X_3$, $C_nH_{2n-2}X_4$ u. s. w., welche zwei und mehr Halogenatome an zwei und mehr Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Aus der Tabelle II ist dann ersichtlich, dass der Umtausch der Halogene zwischen Jodsilber und den Monobromiden auch nicht so verschwindend klein ist, dass er nach längerer Einwirkung nicht nachgewiesen werden könnte. Ich ziehe daher folgenden allgemeinen

Schluss: Die bei der Aufeinanderwirkung von organischen und anorganischen Halogenverbindungen sich abspielenden Prozesse sind überall, bei allen Elementen, reciprok.

Danach spielt das organische Radikal bei diesen Umtauschungen die Rolle eines ein-, zwei- und mehrwertigen Elementes und muss daher ebenso wie das Metall und die Halogene von einem bestimmten Einfluss bei diesen Prozessen sein.

2. Es ergab sich, dass das Trimethylenbromid, welches die zwei Bromatome an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthält, bei der Einwirkung der oben angegebenen Jodmetalle überall weniger Jod ausschied, als alle andere Halogenderivate $C_nH_{2n}Br_2$, $C_nH_{2n-1}Br_3$ u. s. w., welche zwei Halogene an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten. Aus der Tabelle II ist aber ersichtlich, dass der totale Umsatz beim Trimethylenbromid in derselben Zeit von 5 Stunden ein grösserer war, als beim Äthylenbromid. Daraus folgt: Zwei Jodatome an zwei benachbarte Kohlenstoffatome gebunden treten bedeutend leichter aus dem Halogenderivate als Jodmolekul aus, als wenn sie an zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

3. Die allgemein stattfindende Jodausscheidung lässt annehmen, dass bei der Einwirkung der Jodmetalle auf die Halogenderivate mit mehreren Halogenatomen der Umtausch nicht nur zwischen einem bestimmten Halogen des Halogenderivats und dem Jodmetall stattfindet, wie das z. B. nach der Untersuchung von Friedel u. Silva (Ber. d. d. Ch. Ges. **3**, 505) bei der Einwirkung von $HgCl_2$ auf das Propylenbromid der Fall ist, sondern dass alle oder wenigstens mehrere Bromatome des Halogenderivats in der Umsetzung teilnehmen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter Umständen der Prozess der Jodausscheidung in der Weise geschieht, dass zunächst das Halogenderivat ein Bromatom gegen ein Jodatom austauscht, und das neue entstandene Jodbromprodukt dann wieder sein Bromatom gegen ein Jodatom austauscht, unter Zersetzung in Jod und ungesättigten Kohlenwasserstoff; in den meisten Fällen wird es aber doch wohl anzunehmen sein, dass die Bromatome des Halogenderivats nicht successive, sondern gleichzeitig angegriffen werden: das ergiebt sich aus den Tabellen I u. II, welche zeigen, dass die Totalumsetzung beim Isobutylenbromid u. s. w., wie sie sich aus der Tabelle II ergiebt, der Menge des ausgeschiedenen Jods (Tabelle I) ziemlich genau entspricht.

4. Der Einfluss des organischen Radikals tritt deutlich hervor: die Geschwindigkeit der Jodausscheidung ist beim Isobutylen-

bromid überall grösser, als beim Amylenbromid (mit Ausnahme von HgJ_2), ist beim Propylenbromid überall grösser, als beim Äthylenbromid; ist überall am kleinsten beim Trimethylenbromid; ist bei den Isoverbindungen überall grösser, als bei den normalen Verbindungen. Es ist daher mit Sicherheit zu erwarten, dass bei der Untersuchung der Geschwindigkeitskonstanten dieser Prozesse und bei der Erweiterung des Beobachtungmaterials eine Reihe allgemeiner Gesichtspunkte sich ergeben wird.

5. Ich habe oben schon gezeigt, dass einige Dibromide, wie Isobutylen, Isomylenbromid vollständig sich in Isobutylen, Isomylen und Jod dissociieren.

Für reciproke Reaktionen, bei welchen die entstehenden Produkte sich nicht dissociieren, gilt für die totale Geschwindigkeit der Reaktion die Formel

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(p-x)(q-x) - C'(p'+x)(q'+x) \tag{I}$$

und für das chemische Gleichgewicht, wo $\frac{dx}{d\vartheta} = 0$ wird und x in ξ übergeht, die Formel

$$C(p-\xi)(q-\xi) = C'(p'+\xi)(q'+\xi). \tag{II}$$

Da aber eins der entstehenden Produkte sich dissociierte, so kann man $(p'+x)$, d. h. die Menge des $C_nH_{2n}J_2$, als $=0$ ansehen, und die Formel (I) nimmt daher in unserem Fall folgende einfachere Form an:

$$\frac{dx}{d\vartheta} = C(p-x)(q-x)$$

d. h. die Geschwindigkeit der Reaktion wird nur den eben vorhandenen Mengen der unveränderten Bromderivate und Jodmetalle proportional sein und unabhängig sein von den während des Prozesses sich bildenden Produkten der Reaktion, C_nH_{2n}, J_2, BrM. Die Reaktion wird daher noch so lange verlaufen, bis $(p-x)$ oder $(q-x)$ noch nicht gleich null sein wird; für diese Reaktionen giebt es daher keinen Gleichgewichtszustand.

Wir sind daher in stand gesetzt, bei der Einwirkung von Jodmetalle auf bestimmte Halogenderivate, $C_nH_{2n}Br_2$, die **absolute** Geschwindigkeit der Reaktion zu messen und dadurch einen sicheren Schluss über denjenigen Zusammenhang, welcher zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion und der Natur des Elementes, seines Atomgewichtes und Stellung im periodischen System besteht, zu ziehen.

6. Auch habe ich die Einwirkung von Äthylbromid, Propylbromid, Isopropylpromid, Isamylbromid, $C_5H_{10}.BrH$, Isobutylbromid, Äthylen-

bromid, Propylenbromid, Trimethylenbromid, Isobutylenbromid, Isamylenbromid, Tribromhydrin, flüssigem Tribrompentan, Tetrabrompentan auf Chlorsilber untersucht. Es ergab sich, dass die totale Geschwindigkeit: 1. bei den Isoverbindungen grösser ist, als bei den normalen und 2. mit dem weiteren Eintreten von negativen Elementen kleiner wird: so ergiebt sich, dass die totale Geschwindigkeit bei den Monobromiden grösser ist, als bei den Dibromiden, und bei diesen letzteren grösser als bei den Tribromiden.

Wenn es auch zu erwarten ist, dass die hier erwähnten Ergebnisse allgemeiner Natur sind, so ist es doch noch erforderlich, vorher eine ausgedehntere Untersuchung zu unternehmen, um zu sicheren allgemeinen Gesichtspunkten zu gelangen, um so mehr, dass bei diesen Reaktionen wir nicht die absolute, sondern nur die totale Geschwindigkeit zu untersuchen im stande sind.

II. Vereinzelte Thatsachen der Jodausscheidung aus den organischen Verbindungen und Bildung von ungesättigten Verbindungen, wie die Bildung des Jodallyls bei der Einwirkung von Jodwasserstoff resp. Jod und Phosphor auf das Glycerin und die Bildung der Akrylsäure bei der Einwirkung von Jodkalium-Lösung auf α-β Dibrompropionsäure, sind in der organischen Chemie schon längst bekannt. Man hat aber diese Erscheinungen als vereinzelte betrachtet und ihnen nicht die entsprechende Bedeutung beigemessen. Wie ich aber oben bei den Halogenderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gezeigt habe, ist die Jodausscheidung und Bildung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen resp. ungesättigten Halogenderivaten, bei der Einwirkung von Jodmetallen auf die Bromderivate $C_nH_{2n}Br_2$, $C_nH_{2n-1}Br_3$, $C_nH_{2n-2}Br_4$, eine überall stattfindende Erscheinung, wenn nur die Halogene an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind; einige Jodmetalle wie PbJ_2, HgJ_2 eignen sich zur praktischen Darstellung von ungesättigten Verbindungen besonders gut.

Das rein chemische Ergebnis der oben angegebenen Untersuchung ist daher folgendes:

Die Einwirkung der Jodmetalle auf die Bromderivate (resp. Chlorderivate) der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, welche zwei und mehr Bromatome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden enthalten, kann als eine Methode dienen zur Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen resp. von ungesättigten Halogenderivaten.

Die bisherigen Methoden zur Darstellung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen resp. ungesättigten Halogenderivaten sind:

1. Destillation der einwertigen Alkohole mit wasserentziehenden Mitteln wie Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorsäure, Borsäureanhydrid.
2. Einwirkung von alkoholischem Kali auf Halogenderivate.
3. Zumal aus $C_nH_{2n}Br_2 + Zn, Na$.
4. Aus zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe durch Elektrolyse.
5. Trockne Destillation mancher Substanzen wie Holzsteinkohle u. s. w.

Die vorliegende Methode kann folgendermassen schematisiert werden:

$$C_nH_{2n}Br_2 + (J_2M)x = C_nH_{2n} + J_2 + Br_2M$$

$$C_nH_{2n-1}Br_3 + (J_2M)x = \left.\begin{matrix} C_nH_{2n-1}Br \\ \text{resp. } C_nH_{2n-1}J \end{matrix}\right\rangle + J_2 + Br_2M'$$

$$C_nH_{2n-2}Br_4 + (J_2M)x = C_nH_{2n-2}Br_2 + J_2 \text{ oder } C_nH_{2n-4} + 2J_2.$$

Diese Methode wird von sehr gutem Erfolg besonders bei den Isoverbindungen sein; sie wird überall mit gutem Erfolge angewendet werden können, wenn man nur die entsprechenden Jodmetalle (wie PbJ_2, HgJ_2) und die entsprechende Temperatur anwenden wird.

Wir haben somit die Möglichkeit von gesättigten Kohlenwasserstoffen zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen resp. ungesättigten Halogenderivaten zu übergehen. Durch Substitution kann man zwei und mehr Bromatome in den Kohlenwasserstoff einführen und durch die Einwirkung von Jodmetall zwei oder vier Halogene ausscheiden.

Die Methode erscheint von sehr ausgedehnter Anwendbarkeit, die nicht auf die Kohlenwasserstoffe beschränkt ist. Eine Darlegung des Umfanges der möglichen Anwendungen soll bei Gelegenheit meiner Mitteilungen über die experimentelle Ausführung der sich hier darbietenden Untersuchungen vorausgeschickt werden; mit der Verwertung der hier gewonnenen Gesichtspunkte bin ich beschäftigt und werde die erlangten Ergebnisse zum Gegenstande meiner nächsten Mitteilungen machen.

Karlsruhe, organisches Laboratorium des Polytechnikum. September 1891.

Über das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung und die Anwendung desselben auf die Theorie der Lösungen.

Von

Ladislaus Natanson.

(Teilweise der Akademie der Wissenschaften zu Krakau am 20. Juni 1891 vorgelegt: Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Juin 1891.)

Bekanntlich hat Herr van der Waals in einer berühmten Schrift[1]) die Beziehung

(1) $$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = Rt,$$

worin p den Druck, v das von der Masseneinheit eingenommene Volumen, t die absolute Temperatur und a, b, R drei dem Körper eigentümliche Konstanten bezeichnen, als allgemeine Zustandsgleichung für flüssige und gasförmige Körper gebildet und zur Lösung wichtiger Probleme in höchst geistreicher Weise verwendet. In einer späteren Abhandlung[2]) hat er nun folgendes gezeigt. Wir wollen die Konstanten a, b, R durch die Werte p_c, v_c, t_c ausdrücken, die dem kritischen Zustande entsprechen:

(2) $$a = 3p_c v_c^2; \quad b = \tfrac{1}{3}v_c; \quad R = \tfrac{8}{3}\frac{p_c v_c}{t_c}$$

und sie unter solcher Gestalt in die ursprüngliche Gleichung einführen; alsdann geht diese letztere in

(3) $$\left(\pi + \frac{3}{\varpi^2}\right)(3\varpi - 1) = 8\tau$$

über, wenn

(4) $$\pi = \frac{p}{p_c}; \quad \varpi = \frac{v}{v_c}; \quad \tau = \frac{t}{t_c}$$

gesetzt worden ist. In der Gleichung (3) ist alles auf den betrachteten Körper bezügliche verschwunden, oder richtiger, in die Gleichungen (4)

[1]) Continuiteit van den gas- en vloeistofftoestand, Leiden, 1873; deutsch von Roth, 1881; englisch von Threlfall und Adair (Physical Memoirs 1, 3), 1890.

[2]) Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigenschappen etc., Amsterdam, 1880.

übergegangen. Bezeichnen wir daher die Verhältniswerte π, $\bar{\omega}$, τ als spezifische (eigentlich in spezifischem Masse gemessene) Werte des Druckes, Volumens und der Temperatur, so folgt der Satz: für sämtliche (homogene) Körper der Natur ist die Zustandsgleichung dieselbe, falls Druck, Volumen und Temperatur als spezifische, anstatt als absolute Grössen gegeben sind. Diejenigen Zustände verschiedener Körper, die gleichen spezifischen Werten der Variabelen entsprechen, sind „übereinstimmende Zustände" genannt worden, woher der angeführte Satz als „Theorem der übereinstimmenden Zustände" bekannt geworden ist; mir schiene es indessen wünschenswert zu sein, die breitere Fassung des Satzes in der Benennung desselben zu berücksichtigen und ihn als „Theorem der Übereinstimmung (oder auch „Ähnlichkeit") der Zustandsgleichungen", kurz als „Theorem der thermodynamischen Übereinstimmung" zu bezeichnen.

Wie wichtig auch die Rolle gewesen ist, die in der Thermodynamik der Materie von der van der Waalsschen Gleichung gespielt worden, heutzutage scheint festzustehen, dass diese Gleichung weder aus molekularen Vorstellungen nach streng dynamischen Prinzipien abgeleitet werden kann[1]), noch als treuer Ausdruck für das Verhalten gasförmiger und flüssiger Stoffe anzusehen ist. Ein allgemeines Gesetz, wie dasjenige über thermodynamische Übereinstimmung, könnte daher keineswegs als genügend begründet angenommen werden, wenn es auf keiner anderen Basis, als auf jener Gleichung, ruhte.

Im Jahre 1889 habe ich versucht[2]), das Gesetz der Übereinstimmung auf rein empirischem, von der Frage nach der eigentlichen Form der Zustandsgleichung ganz unabhängigem Wege zu prüfen. Zunächst wurde gefunden, dass Isothermen, die gleichen spezifischen Temperaturen entsprechen, bei den Gasen CO_2, SO_2, C_2H_4 und N_2O thatsächlich zusammenfallen, wenn Druck und Volumen in spezifischem Masse angegeben werden. Nun giebt es nur wenige Gaskörper, für welche sowohl die Kompressibilität, als sämtliche kritische Daten genau bekannt wären; indessen lässt sich der van der Waalssche Satz in eine allgemeine Form bringen, worunter er der experimentellen Prüfung weit zugänglicher wird; und zwar auf folgendem Wege.

§ 1. Ist die in spezifischen Variabelen gegebene Zustandsgleichung für alle Körper identisch, so muss dasselbe von sämtlichen spezielleren

[1]) Vergl. Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb., January 21, 1889; Tait, Trans. Roy. Soc. Edinb., **36**, II, 257, 1891; sowie meine Schrift „Über die kinetische Theorie unvollkommener Gase", Dorpat, 1887; Wied. Ann. **33**, 687. 1888.

[2]) Comptes Rendus, **109**, 855 u. 890. 1889.

Beziehungen gelten, die sich aus der Zustandsgleichung laut allgemeinen, von der Natur des betrachteten Körpers unabhängigen Bedingungen ergeben.

Dafür ist bereits von van der Waals in den Onderzoekingen ein wichtiges Beispiel angeführt worden. Zwischen dem Drucke eines im Gleichgewichte mit seiner Flüssigkeit befindlichen Dampfes und der absoluten Temperatur muss eine Beziehung bestehen, die, in spezifischen Variabelen ausgedrückt, für sämtliche Körper identisch wird. Die dieser Beziehung entsprechende Kurve wollen wir nach dem Vorgange Ramsays und Youngs[1]) als orthometrische Linie bezeichnen. Die van der Waalssche Zustandsgleichung wollen wir für einen Augenblick (des Beispiels halber) als richtig benutzen; dann ist bekanntlich, wenn P den Dampfdruck, w und W die Grenzvolumina der gesättigten Flüssigkeit, resp. des gesättigten Dampfes bezeichnen,

$$(5)\qquad P=\frac{Rt}{w-b}-\frac{a}{w^2};\quad P=\frac{Rt}{W-b}-\frac{a}{W^2}$$

und, nach dem Maxwell-Clausius-Planckschen Verdampfungsgesetze,

$$(6)\qquad P(W-w)=Rt\log\left(\frac{W-b}{w-b}\right)+a\left(\frac{1}{W}-\frac{1}{w}\right).$$

Diese Gleichungen nehmen in spezifischen Variabelen

$$(7)\qquad \Pi=\frac{P}{p_c};\quad \Omega=\frac{W}{v_c};\quad \omega=\frac{w}{v_c}$$

folgende Gestalt an:

$$(8)\qquad \Pi=\frac{8\tau}{3\omega-1}-\frac{3}{\omega^2};\quad \Pi=\frac{8\tau}{3\Omega-1}-\frac{3}{\Omega^2};$$

$$(9)\qquad \Pi(\Omega-\omega)=\tfrac{8}{3}\tau\log\left(\frac{3\Omega-1}{3\omega-1}\right)+3\left(\frac{1}{\Omega}-\frac{1}{\omega}\right).$$

Daraus würde sich durch Elimination von Ω und ω eine Beziehung zwischen Π und τ ergeben, die für alle Körper identisch sein muss. In der That hat dies van der Waals für Äther, Chloräthyl, schwefelige Säure und Kohlensäure angenähert bestätigt gefunden; ich habe ähnliches für Chlorwasserstoff, Ammoniak, Schwefelkohlenstoff und Aceton erhalten. Eine eingehende Prüfung des Satzes, sowie die genaue Ermittelung der gemeinschaftlichen orthometrischen Kurve (falls sich jener Satz als genau richtig herausstellt) dürften indessen als sehr wünschenswert zu bezeichnen sein; daran könnte sich in leicht absehbarer Weise eine Berechnung der wahrscheinlichsten Werte der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes für die untersuchten Körper anschliessen.

---

[1]) Philosophical Transactions 1, 135—136. 1886.

§ 2. Ein ferneres Beispiel wird von der „orthobarischen“ Kurve geliefert, die der zwischen den Volumina w und W und der Temperatur bestehenden Beziehung entspricht. Wäre die van der Waalssche Gleichung richtig, so hätten wir in dem System der Gleichungen

$$\frac{1}{3}\log\left(\frac{3\Omega-1}{3\omega-1}\right)=(\Omega-\omega)\frac{\omega(3\Omega-1)+\Omega(3\omega-1)}{(\Omega+\omega)(3\Omega-1)(3\omega-1)} \tag{10}$$

$$8\tau=\frac{1}{\omega^2\Omega^2}(\Omega+\omega)(3\Omega-1)(3\omega-1) \tag{11}$$

den jener Kurve entsprechenden analytischen Ausdruck. Ob auch diese Kurve unter Zugrundelegung spezifischer Variabelen für verschiedene Körper identisch wird, ist noch nicht geprüft worden. Da aber, wie sich weiter unten zeigen soll, das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung gerade in dieser speziellen Gestalt auf den Zustand der Lösung Anwendung finden kann, so will ich hier zur Illustration derselben einige Rechnungen in Kürze mitteilen.

Aus den von Cailletet und Mathias[1]) ausgeführten Messungen habe ich die orthobarischen Kurven der Kohlensäure sowie des Stickoxyduls berechnet; sie sind in den folgenden Tabellen enthalten. Es bedeuten darin D und d die Grenzdichten des gesättigten Dampfes, resp. der Flüssigkeit, die den Volumina W und w entsprechen; mit t, τ, ω, Ω sind die gleichen Grössen wie früher bezeichnet. Die Dichten D und d sind nach den von Cailletet und Mathias angegebenen parabolischen Formeln berechnet worden.

Kohlensäure.

$t_c = 304$; $d_c = D_c = 0{\cdot}44$.

t	τ	d	D	ω	Ω
239·0	0·786	1·045	—	0·421	—
243·2	0·800	—	0·0385	—	11·43
249·2	0·820	—	0·0465	—	9·46
258·5	0·850	0·980	—	0·449	—
268·0	0·881	—	0·0841	—	5·23
271·4	0·893	0·920	—	0·479	—
279·7	0·920	—	0·1240	—	3·55
284·0	0·934	0·840	—	0·524	—
286·6	0·943	—	0·1586	—	2·80
294·3	0·968	—	0·2149	—	2·05
295·0	0·970	0·727	—	0·605	—
299·1	0·984	—	0·2699	—	1·630
303·2	0·997	—	0·3629	—	1·212

[1]) Journal de Physique (2) 5, 549. 1886.

Stickoxydul.

$t_c = 309{\cdot}7$; $d_c = D_c = 0{\cdot}40$.

t	τ	d	D	ω	Ω
245·0	0·791	—	0·0383	—	10·44
252·4	0·815	1·004	—	0·398	—
265·5	0·857	—	0·0643	—	6·22
270·8	0·874	0·911	—	0·439	—
279·1	0·901	—	0·0953	—	4·20
284·7	0·919	0·819	—	0·488	—
286·5	0·925	—	0·1200	—	3·33
289·7	0·935	0·779	—	0·513	—
296·7	0·958	0·709	—	0·564	—
301·0	0·972	—	0·2019	—	1·981
306·9	0·991	—	0·2745	—	1·457

Die folgenden orthobarischen Linien sind aus den von Ramsay und Young mitgeteilten Daten[1]) abgeleitet; überall sind die von diesen Forschern ermittelten kritischen Daten der Rechnung zu Grunde gelegt.

Äthyläther (Ramsay und Young).

t	w	W	τ	ω	Ω
313	1·4505	268·0	0·670	0·357	66·01
323	1·4785	196·9	0·692	0·364	48·49
333	1·502	147·7	0·713	0·370	36.38
343	1·531	112·1	0·734	0·377	27·61
353	1·562	86·6	0·756	0·385	21·33
363	1·600	67·7	0·777	0·394	16·67
373	1·638	53·55	0·798	0·404	13·19
383	1·684	42.57	0·820	0·415	10·48
393	1·735	34·09	0·842	0·427	8·40
403	1·792	27·49	0·864	0·441	6·771
413	1·857	22·28	0·885	0·458	5·488
423	1·931	18·01	0·906	0·475	4·436
433	2·021	14·47	0·927	0·497	3·564
443	2·147	11·45	0·949	0·529	2·821
453	2·343	8·815	0·970	0·577	2·171
463	2·730	6·172	0·991	0·672	1·520
466	3·030	4·970	0·998	0·746	1·222
$467 = t_c$	$4{\cdot}06 = w_c$	$4{\cdot}06 = W_c$	1·000	1·000	1·000

Zum Vergleiche habe ich einen Teil derselben Kurve aus Battelli's Versuchen[2]) berechnet.

[1]) Äthyläther: Philosophical Transactions, A, 57, 1887; Äthylalkohol: Philosophical Transactions, 123, 1886; Methylalkohol: Philosophical Transactions, A, 313, 1887.

[2]) Battelli, Sulle proprietà termiche dei vapori. Parte I. Memorie della R. Accad. d. Scienze di Torino (2), 40.

Äthyläther (Battelli).

t	W	τ	Ω
299·53	426·483	0·637	99·65
330·22	160·348	0·703	37·46
351·94	88·714	0·749	20·72
372·38	55·012	0·792	12·85
403·20	28·732	0·858	6·71
431·85	15·817	0·919	3·695
444·40	12·266	0·945	2·866
456·15	8·745	0·970	2·043
465·25	5·874	0·990	1·372
$470·0 = t_c$	$4·28 = W_c$	1·000	1·000

Das Ergebnis ist nicht befriedigend; die kritischen Werte und ebenso die Kurven weichen auseinander.

Äthylalkohol (Ramsay und Young).

t	w	W	τ	ω	Ω
383	1·417	—	0·741	0·405	—
393	1·444	—	0·761	0·412	—
403	1·473	—	0·780	0·421	—
413	1·508	—	0·799	0·431	—
423	1·541	58·8	0·819	0·440	16·8
433	1·580	48·1	0·838	0·451	13·7
443	1·622	39·5	0·857	0·463	11·3
453	1·671	32·3	0·877	0.477	9·2
463	1·7295	25·8	0·896	0·494	7·4
473	1·796	20·2	0·916	0·513	5·8
483	1·890	15·4	0·935	0·540	4·4
493	2·017	11·7	0·954	0·576	3·34
503	2·198	8·81	0·974	0·628	2·52
513	2·614	5·83	0·993	0·747	1.67
515·5	2·925	4·62	0·998	0·836	1·32
$516·6 = t_c$	$3·5 = w_c$	$3·5 = W_c$	1·000	1·000	1·00

Methylalkohol (Ramsay und Young).

t	w	W	τ	ω	Ω
353	1·360	479·8	0·688	0·369	130·27
373	1·401	251·0	0·727	0·380	68·15
393	1.449	140·0	0·766	0·393	38·01
413	1·506	82·25	0·805	0·409	22·33
433	1·577	50·16	0·844	0·428	13·62
453	1·672	31·40	0·883	0·454	8·53
473	1·808	19·70	0·922	0·491	5·349
483	1·903	15·33	0·941	0·517	4·162
493	2·041	11·58	0·961	0·554	3·144
503	2·268	8·42	0·980	0·616	2·286
509	2·528	6·64	0·992	0·686	1·803
511·5	2·751	5·59	0·997	0·747	1·518
512	—	5·33	0·998	—	1·447
$513 = t_c$	$3·683 = w_c$	$3·683 = W_c$	1·000	1·000	1·000

Die in spezifischen Variabelen ausgedrückten Orthobaren fallen zwar nur näherungsweise zusammen; indessen ist hier zu erwägen, dass sämtliche kritische Daten stets unsicher sind, und zwar gilt dies ganz besonders für die Werte der kritischen Volumina. Ich habe versucht, diese Schwierigkeit folgendermassen zu umgehen. Wir wollen annehmen, dass die in den obigen Tabellen verzeichneten kritischen Temperaturen genau richtig sind. Dann wählen wir einen beliebigen Wert für τ, berechnen die sich daraus ergebenden Temperaturen für die betrachteten Körper und finden die Werte von w und W, oder d und D, die jenen Temperaturen entsprechen; dies letztere ist teils durch graphische Interpolation, teils durch Rechnung nach empirischen Gleichungen berechnet worden. Da die Werte von w und W, resp. von d und D, den kritischen Volumina, resp. den kritischen Dichten proportional sein sollen, so müssen dieselben untereinander in konstantem, von τ unabhängigem Verhältnisse stehen.

In dieser Weise wird folgendes gefunden; die eingeklammerten Werte sind die Verhältniszahlen:

$\tau = 0·727$

$C_4H_{10}O$	bei	66·5°	$w = 1·52$	(1·08)
C_2H_6O	„	102·6°	$w = 1·41$	(1.01)
CH_4O	„	100·0°	$w = 1·401$	(1·00)

$\tau = 0·805$

$C_4H_{10}O$	bei	102·9°	$w = 1·65$	(1·10)
C_2H_6O	„	142·9°	$w = 1·52$	(1·01)
CH_4O	„	140·0°	$w = 1·506$	(1·00)
CO_2	„	−28·3°	$w = 1/1·029$	(0·64)
N_2O	„	−23·7°	$w = 1/1·018$	(0·65)

$\tau = 0·883$

$C_4H_{10}O$	bei	139·4°	$w = 1·85$	(1·10)
C_2H_6O	„	183·2°	$w = 1·69$	(1·01)
CH_4O	„	180·0°	$w = 1·672$	(1·00)
CO_2	„	− 4·6°	$w = 1/0·937$	(0·64)
N_2O	„	+ 0·4°	$w = 1/0·896$	(0·67)

$\tau = 0·941$

$C_4H_{10}O$	bei	166·5°	$w = 2·11$	(1·11)
C_2H_6O	„	213·1°	$w = 1·95$	(1·02)
CH_4O	„	210·0°	$w = 1·903$	(1·00)
CO_2	„	13·0°	$w = 1/0·824$	(0·64)
N_2O	„	18·4°	$w = 1/0·764$	(0·69)

$\tau = 0·980$

$C_4H_{10}O$	bei	184·7°	$w = 2·46$	(1·09)
C_2H_6O	„	233·3°	$w = 2·30$	(1·01)
CH_4O	„	230·0°	$w = 2·268$	(1·00)
CO_2	„	24·9°	$w = 1/0·687$	(0·64)

$\tau = 0·992$

$C_4H_{10}O$	bei	190·3°	$w = 2·75$	(1·09)
C_2H_6O	„	239·5°	$w = 2·55$	(1·01)
CH_4O	„	236·0°	$w = 2·528$	(1·00)

Die Übereinstimmung der Verhältniszahlen ist recht befriedigend.

§ 3. Ein drittes, von Wróblewski[1]) entdecktes Gesetz soll hier angeführt werden. Dasselbe lautet: Zwischen der absoluten Temperatur einer Isotherme und demjenigen Drucke, unter welchem das Produkt $p \cdot v$ auf jener Isotherme zu einem Minimum wird, muss eine Beziehung bestehen, die, in spezifische Variabelen übersetzt, für sämtliche Körper

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad. **97**, IIa, 1321. November 1888.

identisch wird. Dieses Gesetz trifft selbstverständlich für Temperaturen zu, die oberhalb der kritischen liegen, wogegen die beiden früheren für unterhalb jenes Punktes gelegene galten.

Auch dieses Gesetz lässt sich aus der van der Waalsschen Gleichung in einfacher Weise gewinnen; und dies ist durch die Erwägung erklärlich, dass, wie verschieden der Form nach die richtige Zustandsgleichung von der van der Waalsschen auch sein mag, sie mit derselben die Eigenschaft gemein haben muss, das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung zu befriedigen. Bildet man nämlich aus der van der Waalsschen Gleichung die beiden Differentialquotienten $\partial(pv)/\partial v$ und $\partial p/\partial v$, so findet man leicht, dass das Produkt $p \cdot v$ zu einem Minimum wird, wenn der Druck

$$\frac{a}{b^2}(1-x)(2x-1) \tag{12}$$

beträgt; hierin ist mit x die Grösse

$$\sqrt{\frac{bRt}{a}} \tag{13}$$

bezeichnet worden. Den durch den Ausdruck (12) bestimmten Druck, bei dem pv zu einem Minimum wird, wollen wir mit f bezeichnen. Somit stellt die Beziehung

$$f = \frac{a}{b^2}(1-x)(2x-1) \tag{14}$$

die Gleichung der Wróblewskischen Kurve, gemäss der Waalsschen Zustandsgleichung, vor. In spezifischen Variabelen

$$\varphi = \frac{f}{p_c}\,;\ \tau = \frac{t}{t_c} \tag{15}$$

ausgedrückt, nimmt sie die allgemeine Gestalt an:

$$\varphi = 27(1-x)(2x-1), \tag{16}$$

worin

$$x = \sqrt{\frac{8}{27}\tau} \tag{17}$$

Bekanntlich hat nun die Wróblewskische Kurve einen Kulminationspunkt, worin f ein Maximum erreicht. Dieses Maximum soll $[f]$ heissen und bei der Temperatur $[t]$ stattfinden. Aus (14) würde folgen:

$$[f] = \frac{1}{8}\frac{a}{b^2} \text{ und } [t] = \frac{9}{16}\frac{a}{bR}\,;\ \text{d. h.} \tag{18}$$

$$[\varphi] = 3{\cdot}375 \text{ und } [\tau] = 1{\cdot}898; \tag{19}$$

indessen haben in jenem Kulminationspunkte die spezifischen Variabelen φ und τ nach Wróblewski die Werte 3·1 und 1·4. Somit liegt dieser bemerkenswerte Punkt des thermodynamischen Diagramms bei 152·6°

und 239 Atm. Druck für Kohlensäure, bei 123·0° und 158 Atm. für Äthylen, bei — 227° und 41 Atm. (vermutungsweise) für Wasserstoff; kurz, bei der spezifischen Temperatur 1·4 und beim spezifischen Drucke 3·1 für jedes Gas. — Inwieweit die zwischen dem Drucke f und der Temperatur stattfindende Beziehung unter Zugrundelegung spezifischer Variabelen für verschiedene Körper identisch wird, ist von Wróblewski eingehend in der citierten Abhandlung erörtert worden; nur möchten wir hier erwähnen, dass durch die neuesten, von Hrn. Witkowski[1]) mit der atmosphärischen Luft angestellten Versuche das Wróblewskische Gesetz mit befriedigender Annäherung bestätigt worden ist.

§ 4. Wir wollen jetzt einen neuen Begriff definieren. Werte von p, v und t, die, als Einheiten bei der Berechnung spezifischer Variabelen benutzt, die Zustandsgleichungen verschiedener Körper zusammenfallen lassen, wollen wir charakteristische Werte (oder auch Elemente) nennen. Demgemäss sind als charakteristische Elemente in erster Linie die kritischen anzuführen; aus dem obigen leuchtet aber ein, dass, ausser den kritischen, es unendlich viele charakteristische Elemente geben kann. Wie sich z. B. aus § 1 und § 2 unmittelbar ergiebt, dürfen wir die Wahl eines Systems charakteristischer Elemente folgendermassen treffen: den respektiven kritischen Temperaturen proportionale, sonst aber beliebige Temperaturen wählen wir als charakteristische Temperaturen; die zu diesen Temperaturen gehörenden Drucke und Grenzvolumina des gesättigten Dampfes wählen wir zu charakteristischen Druck-, resp. Volumeneinheiten. Dann muss die Übereinstimmung der Zustandsgleichungen, wenn sie mit den kritischen Elementen bestand, auch jetzt erhalten bleiben, wenn auch natürlich die numerischen Werte der spezifischen Elemente eine Änderung erfahren. Ganz ebenso dürfen wir, aus dem Wróblewskischen Satze ausgehend, den kritischen Temperaturen proportionale Temperaturen, die Drucke f, die zu diesen Temperaturen gehören, und endlich die Gasvolumina, die diesen Temperaturen und den Drucken f entsprechen — als charakteristische Elemente wählen. In den Comptes Rendus, **109**, 890 sind Beispiele derartiger Rechnungen gegeben; wie leicht ersichtlich, ist hier nur alleinig die Kenntnis der kritischen Temperaturen (oder überhaupt eines kritischen Elementes für jedes zu berücksichtigende Gas) erforderlich. Ganz unabhängig vom kritischen Punkte wären z. B. die Elemente $[t]$, $[f]$, $[v]$, die jenem Kulminationspunkte entsprechen, worin der Druck f seine maximale Grösse erreicht; doch ist einstweilen diese

[1]) Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, 181. Mai 1891. (Extrait.)

Wahl der charakteristischen Einheiten mit keinem praktischen Vorteile verbunden, so lange über jenen wichtigen Punkt nicht exakte und zahlreiche Messungen vorliegen werden.

Noch weiter können wir gehen, und zwar können wir die Wahl charakteristischer Elemente ganz ebenso auf das allgemeine Gesetz der Übereinstimmung der Zustandsgleichungen begründen, wie wir sie eben auf die spezielleren Sätze von van der Waals (über den Dampfdruck) oder von Wróblewski (über den Druck f) begründeten. Setzen wir zwei kritische Daten als bekannt voraus, so z. B. die kritischen Temperaturen und die kritischen Drucke. Zu diesen Temperaturen proportionale Temperaturen, zu diesen Drucken proportionale Drucke, und mit den gewählten Temperaturen und Drucken zusammengehörige Gasvolumina — dürfen wir als charakteristische Elemente benutzen. Auch dafür sind Beispiele in der angeführten Notiz (in den C. R.) enthalten. Es ist jetzt ersichtlich, dass es unendlich viele Systeme charakteristischer Elementen-Systeme geben muss und das kritische System in dieser unendlichen Reihe keine besonders bevorzugte Stellung einzunehmen hat. Seine Bedeutung liegt im folgenden. Hätten wir auch (vorausgesetzt) von der Existenz jener unendlichen Reihe charakteristischer Elementen-Systeme vollkommene Kenntnis, wären aber wir nicht im stande wenigstens ein einziges System numerisch anzugeben, — so würden uns alle Systeme stets unbekannt bleiben; und somit bildet das kritische System dasjenige Glied, wodurch wir in die ganze Reihe derselben eingedrungen sind.

Eine allgemeinere Bemerkung möge hier Platz finden. Als man — durch Carnots Prinzip — eine Eigenschaft der materiellen Körper erkannte, die von der Temperatur der Körper abhängig, von ihrer chemischen Natur, von ihrem Zustande, kurz von allen anderen ihren Eigenschaften unabhängig ist, da bot sich die Möglichkeit, eine allgemeine, absolute Temperatur-Skala zu definieren, wie sie von Sir William Thomson geschaffen worden ist. Ganz ebenso sind unsere, zu Volumen- und Druck-Messungen benutzte Mass-Systeme in dem Sinne absolute Systeme, dass sie auf geometrischen, resp. dynamischen Eigenschaften der Körper beruhen, die von der besonderen Beschaffenheit derselben unabhängig sind. Wenn nun in der Natur ein allgemeines Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung thatsächlich besteht (wobei vielleicht der Begriff der charakteristischen Einheiten noch eine breitere Basis erhalten dürfte), so müssen in der Wissenschaft, in bemerkenswertem Gegensatze zu jenen absoluten Mass-Systemen, spezifische Mass-Systeme Anwendung finden (so z. B. die spezifische

Temperatur-Skala u. s. w.), die für jeden Körper besonders, seinen besonderen Eigenschaften gemäss, gebildet werden.

Ist das Gesetz einer Erscheinung in der Gleichung

$$F(x, y, z, \ldots, a, b, c, \ldots) = 0 \tag{20}$$

enthalten, wobei $x, y, z, \ldots$ gewisse Variabelen, und $a, b, c, \ldots$ gewisse, dem betrachteten Körper eigentümliche Konstanten bedeuten, so ist es gewöhnlich als Aufgabe der physikalischen Forschung angesehen worden, die Variabelen $x, y, z, \ldots$ zu ermitteln, und die Form der Funktion F in Bezug auf dieselben zu studieren. Eine weitere Aufgabe besteht in der Lösung der Frage, in welcher Weise die Konstanten a, b, c von anderen Konstanten $a', b', c'; a'', \ldots$, die demselben Körper beim Studium anderer Erscheinungen zugeschrieben werden, abhängig sind; einer Frage, die unter anderen auch den stöchiometrischen Standpunkt umfasst. Diesem gesamten Forschungsgebiete wird voraussichtlich durch die van der Waalssche Methode, die Konstanten $a, b, c, \ldots$ zu wählen, eine neue Wendung gegeben werden.

§ 5. Seitdem von van't Hoff eine tiefgehende Analogie zwischen den Eigenschaften der Materie im gasförmigen Zustande und deren Eigenschaften im Zustande der Lösung entdeckt worden ist, konnte bereits als wahrscheinlich angesehen werden, dass sich das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung auf Lösungen erstrecken muss. Nunmehr ist es sehr leicht geworden, dies thatsächlich nachzuweisen, nachdem Hr. Orme-Masson[1]) in einem höchst interessanten Vortrage in dem Verhalten gewisser Lösungen dieselben Verhältnisse erkannt hat, die von Andrews bezüglich der zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehenden Gleichgewichtszustände entdeckt und von James Thomson, van der Waals, Maxwell, Clausius weiter verfolgt worden sind. Bekanntlich hat Hr. Orme-Masson aus den von Hrn. Alexejeff[2]) ausgeführten Messungen den Nachweis abgeleitet, dass zwei gegenseitige Lösungen, die entstehen, wenn zwei partiell ineinander lösbare Flüssigkeiten zusammengebracht werden, in thermodynamischem Gleichgewichte sich befinden, solange nicht die Temperatur eine gewisse Temperaturgrenze, die kritische Temperatur des Systems, erreicht hat. Er hat auch eine orthobarische Linie für ein System von zwei Lösungen (Anilin in Wasser und Wasser in Anilin) konstruiert und gefunden, dass dieselbe der äusseren Form nach mit der orthobarischen Linie des Alkohols (Alkoholdampf und flüssiger Alkohol) vollkommen ähnlich ist.

---

[1]) Nature, February 12. 1891; diese Zeitschr. **7**, 500. 1891.

[2]) Wied. Ann. **28**, 305. 1886.

Wenn wir jeden einheitlichen Körper (d. h. von durchgehends gleicher chemischen Beschaffenheit) als ein System betrachten, das aus Materie und aus Vakuum zusammengesetzt ist, so können wir der Orme-Massonschen Idee eine anschauliche Form verleihen. Dann sagen wir, Gase und Dämpfe verhielten sich wie mehr oder weniger verdünnte Lösungen von Materie in Vakuum; und Flüssigkeiten seien den umgekehrten Lösungen, von Vakuum in Materie, ähnlich. Das gewöhnliche Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf erscheint alsdann als ein besonderer Fall des Gleichgewichtes zwischen gegenseitigen Lösungen; und die Orme-Massonsche Analogie wird zur Identität.

Das Ergebnis der nachstehenden Erörterungen kann nun folgendermassen zusammengefasst werden. Für sämtliche Flüssigkeitspaare, für welche die erforderlichen Daten vorliegen, habe ich die orthobarischen Linien konstruiert; ich habe jede Linie auf ihre kritischen Elemente bezogen und habe gefunden, dass die sich ergebenden spezifischen Linien mit ziemlicher Annäherung zusammenfallen. Als ich endlich diese für Lösungen gefundene, gemeinschaftliche Orthobare mit derjenigen gemeinschaftlichen Orthobare verglich, die sich (§ 2) für einheitliche Körper ergeben hatte, — stellte es sich heraus, dass wahrscheinlich beide Kurven untereinander identisch sind.

§ 6. Das System bestehe aus x Masseneinheiten einer Flüssigkeit a und $100-x$ Masseneinheiten einer zweiten A. Für jeden Wert von x giebt es eine Sättigungstemperatur t, bei welcher, je nachdem die Temperatur steigt oder sinkt, das System homogen wird, oder sich in zwei besondere Schichten sondert. Die zu einander gehörigen x- und t-Werte hat Hr. Alexejeff sorgfältig bestimmt. Nimmt 1 Gramm der Flüssigkeiten a, resp. A, bei der Temperatur t, die Volumina v, resp. V ccm ein, und darf die Volumenänderung, die bei dem Zusammenbringen der Flüssigkeiten erfolgt, vernachlässigt werden, so stellt

$$v + \frac{100 - x}{x} V$$

das orthobarische Volumen 1. Gramms der in A gelösten Flüssigkeit a; und dieses Volumen wird dem orthobarischen Dampfvolumen, resp. dem orthobarischen Flüssigkeitsvolumen entsprechen, je nachdem der betrachtete Wert von x, in der Reihe der x-Werte, vor oder hinter dem Werte sich befindet, welcher der kritischen Lösungstemperatur entspricht.

Nachstehend ist z.B. die Orthobare für das System Phenol und Wasser angegeben. Die Werte von v für Phenol sind nach Pinettes[1]) Formel

$$v = v_0 (1 + 0{\cdot}000834\, t + 0{\cdot}00000010732\, t^2 + 0{\cdot}000000004446\, t^3)$$

[1]) Liebigs Ann. **243**. 1887.

ausgerechnet worden. Die Dichte des Phenols beträgt nach Pinette 1·0906 (womit Lossens[1]) Angabe übereinstimmt). Für Wasser sind die Volumina V nach Rossetti[2]) angenommen worden. Mit T sind die absoluten Temperaturen von hier an bezeichnet, mit W und w — die orthobarischen Volumina des Phenols, die den Dampf-, resp. den Flüssigkeitsvolumina entsprechen.

Phenol und Wasser.

t	T	x	v	V	w	W
1°	274	7·12	0·9177	1·00007	—	13·964
20°	293	71·97	0·9322	1·00174	1·322	—
45°	318	10·20	0·9519	1·00971	—	9·841
53°	326	61·15	0·9583	1·01341	1·602	—
60°	333	15·31	0·9640	1·01691	—	6.589
65°	338	48·86	0·9681	1·01964	2·035	—
67°	340	{26·15, 28·55, 36·70}	0·9698	1·02078	2·730	{3·853, 3·525}

Die auf 67° bezüglichen Daten sind unsicher. Als kritische Elemente ergeben sich graphisch:

$$68^\circ \text{ für } t_c \; (T_c = 341); \; w_c = W_c = 3{\cdot}0.$$

In ähnlicher Weise ist folgende Orthobare für Isobutylalkohol und Wasser berechnet worden. Die Volumina des Alkohols sind nach Naccari und Pagliani[3]) berechnet worden, diejenigen des Wassers sind aus der von Hirn[4]) für die hier vorkommenden Temperaturen angegebenen Formel abgeleitet:

$$V = V_0\,(1 + 0{\cdot}000108679\,t + 0{\cdot}0000030074\,t^2 + 0{\cdot}000000002873\,t^3 - 0{\cdot}000000000006646\,t^4).$$

Isobutylalkohol und Wasser.

t	T	x	v	V	w	W
101°	374	70·3	1·3689	1·0439	1·8099	—
103·5°	376·5	69·3	1·3721	1·0457	1·8354	—
113°	386	11·8	1·3904	1·0538	—	9·2672
123°	396	15·3	1·4097	1·0627	—	7·2927
*125°	398	56·6	1·4134	1·0645	2·2296	—
*126·5°	399·5	56·8	1·4165	1·0660	2·2273	—
127°	400	19·4	1·4174	1·0665	—	5·8483
129°	402	22·39	1·4209	1·0683	—	5·1240
131·5°	404·5	{32·23, 41·58}	1·4258	1·0709	2·9304	3·6776

Die x-Werte für 125° und 126·5° stimmen nicht untereinander. Die kritischen Elemente betragen:

[1]) Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 133. 1883.
[2]) Poggend. Ann. Ergbd. 5. 1871. [3]) Atti della R. Accad. d. Scienze, 16. 1881. [4]) Annales de Chimie et de Physique, 10. 1867.

132° für t_c ($T_c = 405$); $w_c = W_c = 3{\cdot}4$.

Bei der folgenden Orthobare, die sich auf das System: Anilin und Schwefel bezieht, sind die Volumina des Anilins nach der Formel von Kopp [1])

$$v = v_0 (1 + 0{\cdot}0008173\,t + 0{\cdot}0000009191\,t^2 + 0{\cdot}000000006278\,t^3)$$

berechnet worden; und für Schwefel ist nach Despretz [2]) 0·000581 als mittlerer Ausdehnungskoëffizient und 1·92 als Dichte bei 0° angenommen worden; damit stimmen einzelne von Vicentini und Omodei [3]) angegebene Zahlen überein.

Anilin und Schwefel.

t	T	x	v	V	w	W
72°	345	85·90	1·0249	0·5426	1·114	—
98°	371	77·00	1·0496	0·5505	1·214	—
104°	377	7·11	1·0555	0·5523	—	8·271
111°	384	70·54	1·0625	0·5544	1·294	—
114°	387	9·70	1·0653	0·5553	—	6·235
116·5°	389·5	10·58	1·0680	0·5560	—	5·767
123°	396	62·42	1·0748	0·5580	1·411	—
131°	404	52·51	1·0831	0·5605	1·590	—
133°	406	50·42	1·0852	0·5611	1·637	—
135°	408	20·30	1·0872	0·5617	—	3·293
137°	410	31·75	1·0890	0·5623	2·298	—
*138°	411	21·28	1·0905	0·5626	—	3·172

Die zuletzt angegebenen Zahlen (bei 138°) scheinen zweifelhaft zu sein. Aus der graphischen Konstruktion wird erhalten

$137{\cdot}5^\circ$ für t_c ($T_c = 410{\cdot}5$); $w_c = W_c = 2{\cdot}5$.

Bei der Kombination: Senföl und Schwefel sind die Volumina des Schwefels in der bereits angegebenen Weise berechnet, für das Senföl ist die Koppsche Formel [4])

$$v = v_0\ (1 + 0{\cdot}0010713\,t + 0{\cdot}0000000327\,t^2 + 0{\cdot}0000000073569\,t^3)$$

benutzt worden. Die Dichte des Senföls bei 0° ist gleich 1·028 gesetzt worden [5]).

Senföl und Schwefel.

t	T	x	v	V	w	W
81·5°	354·5	72·82	1·0618	0·5455	1·265	—
90·5°	363·5	10·69	1·0726	0·5482	—	5·652
103·5°	376·5	14·14	1·0888	0·5521	—	4·441
117°	390	54·90	1·1065	0·5562	1·563	—
122°	395	26·25	1·1133	0·5577	—	2·680
124°	397	43·28	1·1161	0·5583	1·908	—

[1]) Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 66.
[2]) Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 69.
[3]) Beiblätter, 12, 177. 1888.
[4]) Phys.-chem. Tabellen von Landolt und Börnstein, 65.
[5]) Ibidem, 118.

Die kritischen Elemente betragen;

$$125^\circ \text{ für } t_c \ (T_c = 398); \ w_c = W_c = 2{\cdot}0.$$

Die auf die letzte Kombination: Anilin und Wasser bezügliche orthobarische Kurve ist in der Abhandlung Hrn. **Orme-Massons** enthalten. Die kritischen Elemente derselben sind: 167° für t_c, d. h. $T_c = 440$ und $w_c = W_c = 2{\cdot}5$. Der für 55° angegebene Punkt ist unsicher.

Nun wollen wir, anstatt der bisherigen Variabelen T, w und W, die spezifischen

$$\tau = \frac{T}{T_c}; \quad \omega = \frac{w}{w_c}; \quad \Omega = \frac{W}{W_c}$$

einführen. Alsdann ergeben sich folgende Kurven:

Phenol und Wasser.

τ	ω	Ω
0·804	—	4·655
0·859	0·441	—
0·932	—	3·280
0·956	0·534	—
0·976	—	2·196
0·991	0·678	—
*0·997	0·910	1·284 / 1·175

Isobutylalkohol und Wasser.

τ	ω	Ω
0·923	0·532	—
0·929	0·540	—
0·953	—	2·726
0·977	—	2·145
*0·982	0·656	—
*0·986	0·655	—
0·988	—	1·721
0·992	—	1·507
0·999	0·862	1·082

Senföl und Schwefel.

τ	ω	Ω
0·891	0·633	—
0·913	—	2·826
0·946	—	2·221
0·980	0·782	—
0·992	—	1·340
0·997	0·954	—

Anilin und Schwefel.

τ	ω	Ω
0·840	0·446	—
0·904	0·486	—
0·918	—	3·308
0·935	0·518	—
0·943	—	2·496
0·949	—	2·306
0·965	0·564	—
0·984	0·636	—
0·989	0·655	—
0·994	—	1·317
0·999	0·919	—

Anilin und Wasser.

τ	ω	Ω	τ	ω	Ω
0·639	0·406	—	0·795	—	7·820
0·657	—	12·864	0·932	0·519	—
0·677	0·414	—	0·943	—	3·078
0·709	0·421	—	0·975	—	2·099
*0·745	—	11·308	0·978	0·599	—
0·775	0·435	—	0·994	—	1·365

Konstruiert man diese Kurven und diejenigen, die für Kohlensäure, Stickoxydul, Äthyl- und Methyläther und Äthylalkohol in § 2 erhalten

worden sind, so gewinnt man die Überzeugung, dass sämtlicher Abweichungen und Differenzen ungeachtet alle jene Kurven höchst wahrscheinlich identisch sind[1]). Die grösste Abweichung zeigt sich bei der auf Senföl und Schwefel bezüglichen Linie. Da auch hier (ja vielleicht in noch höherem Grade) die kritischen Temperaturen und ganz besonders die kritischen Volumina unsicher sind, so wollen wir eine ganz ähnliche Rechnung anstellen, wie am Ende des § 2. Dabei ist überall die Verhältniszahl für Äthylalkohol C_2H_6O gleich 1·01 angenommen worden; dadurch ist zwischen der folgenden Tabelle und den in § 2 mitgeteilten eine unmittelbare Verbindung hergestellt. Anilin und Wasser sind der Kürze wegen mit *A*, Anilin und Schwefel mit *B*, Isobutylalkohol und Wasser mit *C*, Phenol und Wasser mit *D*, Senföl und Schwefel mit *E* bezeichnet.

$\tau = 0{\cdot}859$

A	bei	. . . .		
B	„	79·6° . . .	w = 1·15	(0·71)
C	„	. . . .		
D	„	20·0° . . .	w = 1·322	(0·81)
E	„	. . . .		
$C_4H_{10}O$	„	128·0° . . .	w = 1·79	(1·10)
C_2H_6O	„	170·7° . . .	w = 1·64	(1·01)

$\tau = 0{\cdot}956$

A	bei	147·6° . . .	w = 1·40	(0·71)
B	„	119·4° . . .	w = 1·34	(0·67)
C	„	114·2° . . .	w = 1·93	(0·96)
D	„	53·0° . . .	w = 1·602	(0·81)
E	„	107·4° . . .	w = 1·45	(0·72)
$C_4H_{10}O$	„	173·4° . . .	w = 2·20	(1·10)
C_2H_6O	„	220·9° . . .	w = 2·02	(1·01)

$\tau = 0{\cdot}932$

A	bei	137·0° . . .	w = 1·297	(0·69)
B	„	109·6° . . .	w = 1·28	(0·68)
C	„	104·5° . . .	w = 1·85	(0·98)
D	„	44·8° . . .	w = 1·53	(0·81)
E	„	97·9° . . .	w = 1·35	(0·72)
$C_4H_{10}O$	„	162·2° . . .	w = 2·06	(1·09)
C_2H_6O	„	208·5° . . .	w = 2·90	(1·01)

$\tau = 0{\cdot}978$

A	bei	157·5° . . .	w = 1·498	(0·68)
B	„	128·5° . . .	w = 1·50	(0·68)
C	„	123·1° . . .	w = 2·12	(0·96)
D	„	60·5° . . .	w = 1·78	(0·80)
E	„	116·2° . . .	w = 1·56	(0·71)
$C_4H_{10}O$	„	183·7° . . .	w = 2·44	(1·10)
C_2H_6O	„	232·2° . . .	w = 2·23	(1·01)

$\tau = 0{\cdot}991$

A	bei	163·0° . . .	w = 1·80	(0·71)
B	„	133·8° . . .	w = 1·70	(0·67)
C	„	128·4° . . .	w = 2·44	(0·96)
D	„	65·0° . . .	w = 2·035	(0·81)
E	„	121·4° . . .	w = 1·75	(0·71)
$C_4H_{10}O$	„	189·8° . . .	w = 2·75	(1·08)
C_2H_6O	„	239·0° . . .	w = 2·58	(1·01)

Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Ähnlich sind noch die folgenden Rechnungen, die sich auf die Volumina *W* beziehen. Hier ist als Verhältniszahl für Isobutylalkohol und Wasser (System *C*) die Zahl 0·96 angenommen worden.

[1]) Sie können durch die Gleichungen (10) u. (11) des § 2 nicht ausgedrückt werden.

	$\tau = 0{\cdot}956$						$\tau = 0{\cdot}978$				
A	bei	147·6° . .	$W =$ 6·6	(0·70)		*A*	bei	157·5° . .	$W =$ 4·85	(0·64)
B	„	119·4° . .	$W =$ 5·4	(0·57)		*B*	„	128·5° . .	$W =$ 4·15	(0·55)
C	„	114·2° . .	$W =$ 9·0	(0·96)		*C*	„	123·1° . .	$W =$ 7·3	(0·96)
D	„	53·0° . .	$W =$ 7·9	(0·84)		*D*	„	60·5° . .	$W =$ 6·3	(0·83)
E	„	107·4° . .	$W =$ 4·3	(0·46)		*E*	„	116·2° . .	$W =$ 3·5	(0·46)
CO_2	„	17·6° . .	$W =$ 1/0·1843	(0·58)		CO_2	„	24·3° . .	$W =$ 1/0·2459	(0·54)
N_2O	„	23·1° . .	$W =$ 1/0·1661	(0·64)		N_2O	„	29·9° . .	$W =$ 1/0·2199	(0·60)

$\tau = 0{\cdot}991$

A	bei	163·0°	$W =$ 3·75	(0·68)
B	„	133·8°	$W =$ 3·45	(0·63)
C	„	128·4°	$W =$ 5·3	(0·96)
D	„	65·0°	$W =$ 4·6	(0·83)
E	„	121·4°	$W =$ 2·9	(0·53)
CO_2	„	28·3°	$W =$ 1/0·2586	(0·59)
N_2O	„	33·6°	$W =$ 1/0·2691	(0·67)

§ 7. Es ist bekannt, dass gewisse Flüssigkeitspaare (so z. B. Diäthylamin und Wasser) abweichende Löslichkeitsgesetze zu befolgen scheinen. Ohne jedoch unsere Schlüsse frühzeitig zu verallgemeinern, glauben wir als sehr wahrscheinlich die Voraussetzung aussprechen zu dürfen, dass sich das Gesetz der thermodynamischen Übereinstimmung auf Lösungen ebensowohl als auf einheitliche Körper erstreckt. Die Identität der (spezifisch gemessenen) Orthobaren für beide Reihen von Fällen scheint aber eine neue Stütze der von van't Hoff mit so vielem Glück geschaffenen Theorie zu verleihen.

Krakau, Oktober 1891.

Zur Theorie der Löslichkeitskurve.

Von

Ch. M. van Deventer und **H. J. van de Stadt.**

§ 1. Mehrere Forscher haben sich in den letzten Jahren mit Auffindung einer Relation zwischen Löslichkeit und Temperatur beschäftigt. Im allgemeinen ist versucht das Löslichkeitsverhältnis zu verknüpfen mit dem kalorischen Effekte, welcher den Lösungsakt begleitet, weil dieser Effekt in den thermodynamischen Betrachtungen, welche heutzutage ebensowohl die chemischen, wie die physiko-chemischen, wie auch die rein physikalischen Zustandsänderungen umfassen, eine grosse Rolle spielt. Denn sobald eine reversible Umwandlung eines Systems von Körpern in ein anderes, oder einer Modifikation in eine andere konstatiert werden kann, und sobald die latente Wärme der Umwandlung bestimmbar ist, kann die Thermodynamik herbeigezogen werden. Offenbar stellt nun auch eine Substanz in Berührung mit ihrer gesättigten Lösung ein System dar, dessen Teile wechselseitig auf reversibele Weise ineinander übergehen können, wenn die Temperatur des Systems sich ändert. Die kalorische Grösse des Überganges ist die Lösungswärme, und es ist eben die Lösungswärme, welche die Forscher zu der Löslichkeitsveränderung in Beziehung zu bringen versucht haben. Ein genaues Bild der allgemeinen Löslichkeitskurve zu entwerfen, ist wohl niemand gelungen[1]), aber zu Differentialgleichungen, welche in mehreren Fällen eine wichtige Anwendung gestatten, sind einige gelangt.

Wir bezwecken im folgenden einige Ansichten über diese Sache zu besprechen und die Frage zu diskutieren, inwieweit auf ein allgemeines Gesetz über die Löslichkeit in Zusammenhang mit der Temperatur zu hoffen ist.

§ 2. Es ist aber von grosser Wichtigkeit den Ausdruck Lösungs-

---

[1]) **Le Chatelier hat es versucht; Recherches experimentales etc. 143 ff. Vergl. Ostwald, neue Auflage des Handbuches I, 1057 ff. Siehe aber weiter unten in dieser Abhandlung.**

wärme genau zu definieren, denn dieses Wort wird in vielen Bedeutungen benutzt, deren Vermischung die Verständlichkeit der Diskussion erschweren würde.

Die Notwendigkeit einer Definition entspringt der bekannten Thatsache, dass die Wärmemenge, welche bei der Lösung eines Salzes entwickelt oder absorbiert wird, abhängig ist von der schon in der Flüssigkeit befindlichen Menge des Salzes. Wenn man also in reines Wasser folgeweise gleiche Mengen Salz einträgt, so wird jede Menge mit einem anderen kalorischen Effekte sich lösen. Es giebt daher eigentlich unendlich viele Lösungswärmen, und jede ist bedingt von der Konzentration der Flüssigkeit, bevor die neue Salzmenge gelöst wurde. Theorie und Praxis aber bringen uns dazu folgende Fälle zu spezifizieren.

In erster Linie kommt in Betracht die Wärmemenge, welche sich entwickelt, wenn eine bestimmte Quantität Salz in einer sehr grossen Menge Wasser sich löst, so dass nach der Lösung die Flüssigkeit eine sehr verdünnte Lösung darstellt, bei welcher weitere Verdünnung weder Wärmeentwicklung noch Wärmeabsorption hervorruft. Wir schlagen vór, diese Wärmequantität, auf die molekulare Menge Salz bezogen, die erste Lösungswärme zu benennen. Es ist diese Grösse, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker am meisten auf sich gezogen hat und für sehr viele Substanzen bestimmt worden ist, so dass sie gewöhnlich als die Lösungswärme ohne weiteres bezeichnet wird. In der That hat diese Grösse auch eine sehr wichtige Bedeutung. Denn wenn man die kalorischen Wirkungen studiert, welche bei der Mischung von Lösungen von Salzen auf Basen, von Salzen untereinander u. s. w. auftreten, muss man sich stark verdünnter Lösungen bedienen, damit nicht das Resultat der eigentlichen Reaktion durch Verdünnungswärmen getrübt wird. Selbstverständlich ist man daher gezwungen, die Lösungswärme der Substanzen in sehr vielem Wasser zu kennen, wenn man aus der Reaktionswärme der Lösungen die Wärme der Reaktion zwischen den festen Körpern berechnen will. Diese Notwendigkeit hat die Thermochemiker, und namentlich Julius Thomsen, dazu gebracht, die erste Lösungswärme für viele Substanzen zu bestimmen. In den meisten Fällen ist die Menge der Substanz eine Grammmolekel auf 200 Grammmolekeln Wasser, weil die Erfahrung gezeigt hat, dass weitere Verdünnung keinen kalorischen Effekt hat. Diese erste Lösungswärme findet man auch angedeutet als die Lösungswärme in vielem Wasser, oder die Lösungswärme bis zur äussersten Verdünnung. Nach der Schreibweise von Dr. Bakhuis Roozeboom soll sie mit dem

Symbole $Q_{c_0}^{\infty}$ bezeichnet werden, wobei c_0 die Zahl Molekeln Krystallwasser des hydratischen, festen Salzes ist[1]).

Zweitens ist es einleuchtend, weil, wie schon gesagt, die Wärmeentwicklung bei dem Lösungsakt abhängig ist von der schon in der Flüssigkeit befindlichen Menge Salz, dass jede neue Quantität Salz, immer auf die molekulare Menge bezogen, einen eigenen kalorischen Effekt hervorrufen wird, bis der Zustand der Sättigung erreicht worden ist. Man kann jede dieser Lösungswärmen, mit Ausnahme der letzten, eine intermediäre Lösungswärme nennen.

Es versteht sich, dass, genau genommen, alle oben beschriebenen Lösungswärmen als Differentialkoëffizienten aufzufassen sind, welche das Verhältnis zwischen einer unendlich kleinen sich lösenden Menge Salz und einer unendlich kleinen Wärmeentwicklung ausdrücken, so dass während des Lösungsaktes selbst die Konzentration der Lösung sich nicht ändert. Könnte man in das Wasser hintereinander unendlich kleine Mengen Salz hineintragen, und jedesmal die jedesmal auftretende Wärmemenge bestimmen, bis die Flüssigkeit völlig gesättigt war, so würde man ein Integral bekommen, dessen Wert man auf die molekulare Menge des Salzes zurückführen könnte. Da es möglich ist, auf indirektem Wege diese Grösse zu bestimmen, kann man von einer integralen Lösungswärme sprechen. Man kann sie auch die ganze Lösungswärme nennen und findet sie bezeichnet als die Lösungswärme bis zur Sättigung. Im Anschluss an die Bezeichnung von Dr. Bakhuis Roozeboom könnte man sie durch $Q_{c_0}^{s}$ darstellen, indem c_0 die Zahl Grammmol. H_2O des festen Salzes ergiebt, s dagegen diejenige der gesättigten Lösung, welche eine Grammmolekel Salz enthält.

Endlich soll man darauf aufmerksam sein, dass der letzte Term des beschriebenen Integrals ein spezielles Interesse darbietet. Denn die Lösungswärme der letzten Menge Salz ist offenbar praktisch annähernd und theoretisch völlig gleich der fiktiven Wärmemenge, mit welcher sich ein Salz in seiner eigenen gesättigten Lösung löst. Und es ist eben diese fiktive Wärmemenge, welche für die Theorie der Lösungen von besonderer Wichtigkeit ist, denn sie ist die latente

[1]) Dr. Bakhuis Roozeboom benutzt schliesslich das Symbol Q_a^b, um die Wärmeentwickelung auszudrücken, mit welcher ein Salz, gebunden an a Molekel Wasser, übergeht in den Zustand, worin das Salz an b Molekel H_2O gebunden ist, es sei diese Bindung physisch als Lösung, oder chemisch als festes Hydrat. Vergleiche in dieser Hinsicht: Recueil des Trav. chim. d. P.-B. 8, No. 1 über $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$. 96 ff.

Wärme, mit welcher eine neue Quantität Salz in Lösung tritt, wenn die Temperatur um ein geringes variiert. Man kann diese Grösse die letzte Lösungswärme oder auch wegen der theoretischen Bedeutung die theoretische oder fiktive Lösungswärme nennen. Bakhuis Roozeboom bezeichnet sie mit $Q_c^{\infty x}$[1]).

Wir setzen diesen Definitionen noch folgende Bemerkungen hinzu. Von den beschriebenen Lösungswärmen ist es nur die erstgenannte, welche direkt bestimmt werden kann. Die anderen Grössen sind hergeleitet mit Hilfe des Gesetzes von Hess aus den Tabellen für die Verdünnungswärmen, welche von J. Thomsen und anderen zusammengestellt worden sind. In vielen Fällen sind die verschiedenen intermediären Lösungswärmen für eine selbe Substanz sehr verschieden untereinander. In dieser Hinsicht liefert Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2$ aq. das schönste Beispiel der Erscheinungen, welche auftreten können. Denn die Terme des Integrals sind so sehr verschieden, dass, indem die erste Lösungswärme + 3·7 Cal. beträgt[2]), die letzte oder fiktive bis auf — 3 Cal. herabsinkt, während die integrale Lösungswärme den Wert — 0·8 Cal. hat. Für die wenig löslichen Substanzen jedoch vereinfacht sich die Sache sehr. Denn bei jenen Substanzen ist ja die gesättigte Lösung nicht stark von Wasser verschieden, und es ist daher natürlich, dass die nicht gesättigte Lösung auf neue Quantitäten Salzes mit ungefähr demselben Effekte wirkt, so dass der Unterschied zwischen den verschiedenen intermediären Lösungswärmen unmerkbar wird. Für die wenig löslichen Substanzen fallen daher alle oben definierten Lösungswärmen zusammen zu einer einzigen, welche man also ohne weiteres die Lösungswärme nennen kann.

§ 3. Endzweck der Forschungen ist, wie gesagt, eine Formel für die Beziehung zwischen Temperatur und Konzentration der Lösungen aufzufinden. Dieser Zweck ist von le Chatelier[3]) und von van't Hoff[4]) für wenig lösliche Substanzen insoweit erreicht worden, als beide Forscher zu einer Differentialgleichung gelangt sind, in welcher die Konzentration und die Temperatur die Variabelen sind, die Lösungs-

---

[1]) l. c. 122. Mit diesem Symbole wird also die Wärmeentwicklung für die molekulare Menge sich lösender Salze bezeichnet, wenn das Salz in einer so grossen Menge gesättigter Lösung sich lösen würde, dass die Konzentration letzterer durch den Lösungsakt sich nicht änderte.

[2]) Für 200 Mol. Lösungswasser. Ist diese Menge 400 Grammmol., so ist die Lösungswärme + 4·2 Kal. Die Werte gelten für 18°.

[3]) C. r. C. 50, 1885. Equilibres Chimiques 138.

[4]) Archives Néerlandaises 20, 53.

wärme aber der konstante Faktor ist, wenigstens innerhalb nicht zu weiten Temperaturgrenzen. Die Richtigkeit der Gleichung ist von van't Hoff aufs schönste bewährt worden, indem er aus der Löslichkeitsvariation die Lösungswärme von vielen schwer löslichen Substanzen berechnete und dieselbe mit den direkt bestimmten Werten in trefflicher Übereinstimmung fand[1]).

Wiewohl man das Verhältnis einer gesättigten Lösung gegenüber die Temperatur einen speziellen Fall des beweglichen Gleichgewichtes nennen kann, ist der Fall ein so wichtiger, dass man ihn als eine selbständige Kategorie von Erscheinungen betrachten und untersuchen kann. Insoweit gebührt le Chatelier die Ehre der erste gewesen zu sein, welcher einen richtigen Blick auf die Thermodynamik der Lösungserscheinungen gehabt hat. Denn nicht nur hat er die Differentialgleichung gegeben, er hat auch als der erste das grosse allgemeine Gesetz erkannt, dass die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, wenn die Lösungswärme negativ ist und umgekehrt; er hat auch frappante Beispiele für die theoretischen Ergebnisse gesammelt.

Van't Hoff hat seine Formel hergeleitet aus der Vorstellung, dass eine verdünnte Lösung einem Gase zu vergleichen ist. Von diesem Punkte ausgehend gelangt er erst zu der Gleichgewichtsbedingung für ein System von zwei homogen mischbaren Substanzen, welche chemisch ineinander übergehen. Nachher wird gesagt, dass dieselbe Gleichung auch gilt, wenn eins der Systeme kondensiert, d. h. fest oder flüssig nicht gemischt mit dem andern ist. Man soll beachten, dass bei der Vorstellung van't Hoffs das System, Lösung und feste Substanz, in einer Zelle mit semipermeabeler Membran eingeschlossen gedacht wird, und somit die in Betracht kommende Löslichkeit die Löslichkeit ist unter dem osmotischen Drucke. Da letzterer aber gering ist, kann man die Daten der Löslichkeitsbestimmungen beim gewöhnlichen Drucke ohne merklichen Fehler benutzen.

Bakhuis Roozeboom[2]), einem von van der Waals angegebenen Wege folgend, gelangt zu einer Formel, welche den Vorteil hat, für Substanzen von beliebiger Konzentration gültig zu sein. Die kalorische Grösse, welche man in dieser Formel antrifft, ist die theoretische Lösungswärme $Q_c^{\infty x}$. Obendrein ist in der Formel ein neuer Faktor eingezogen, die Variation der Wasserdampftension mit der Konzen-

---

[1]) l. c. 55. Vergl. Ostwald, Allgem. Chemie, 2. Aufl. I, 1059.

[2]) Recueil des Trav. Chim. 8, (1) 126.

tration der Lösung, und den Fällen Rechnung getragen, dass die gesättigte Lösung eines Hydrates weniger Wasser enthält, als das Hydrat selbst. Die Anwendung der Formel auf das Verhalten des leichtlöslichen Chlorcalciumhexahydrats giebt eine vorzügliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Sie hat aber den Nachteil, dass sie zur Anwendung die Kenntnis der Wasserdampftension der Lösung voraussetzt, welche für leicht lösliche Substanzen nicht auf ein allgemeines Gesetz zurückzuführen ist und daher für jede Substanz direkt bestimmt werden muss.

§ 4. Im Lehrbuche von Ostwald[1]) wird der Vorschlag gemacht, zur Untersuchung der Löslichkeitskurve die thermodynamischen Formeln für das Gleichgewicht von Flüssigkeit und Dampf auf Lösungen anzuwenden, indem die Lösung als eine einen osmotischen Druck ausübende Flüssigkeit betrachtet wird. Es erhellt aus dem vorhergehenden, dass diese Idee schon bei van't Hoffs Herleitung der Differentialgleichung impliziert wird. Wir werden aber jetzt jene Idee wieder auffassen und auf Substanzen von beliebiger Konzentration anwenden, indem wir die Vorstellung erst genau präzisieren, denn man läuft, wie aus der genannten Stelle des Lehrbuches selbst erhellt, leicht Gefahr, in dieser Hinsicht die Begriffe zu verwirren.

Man denke sich eine in Wasser gesenkte, mit starker Membran versehene Pfeffersche Zelle, welche eine gesättigte Lösung irgend eines Salzes enthält, während auf dem Boden der Zelle festes Salz vorhanden ist und ein Kolben auf die Oberfläche der Lösung drückt, und zwar mit solcher Kraft, dass das äussere Wasser nicht eindringen kann. Offenbar ist alsdann diese Kraft gleich dem osmotischen Drucke. Wenn der Kolben gehoben wird, dringt das Wasser in die Zelle hinein; es löst sich eine neue Menge Salz und die Lösung bleibt gesättigt. Ebenso bleibt sie gesättigt, wenn der Kolben langsam abwärts sich bewegt, denn es wird fortwährend Salz auskrystallisieren. Erhöht man die Temperatur, so ändert sich die Konzentration, und der Druck auf den Kolben soll auch geändert werden, um das Gleichgewicht wieder herzustellen.

Wenn man den Zustand der Lösung so nimmt, giebt es eine völlige Analogie zwischen der Lösung mit dem festen Körper in Berührung und einer Flüssigkeit mit dem gesättigten Dampfe, der ebenfalls in einem Gefäss eingeschlossen ist und von einem reversibel sich bewegenden Kolben gedrückt wird. Man braucht nicht einmal die ganze

[1]) 2. Aufl. I. 1054 ff.

osmotische Theorie zu benutzen; es genügt, dass die osmotische Mischung durch eine semipermeabele Membran existiert.

Man kann daher die thermodynamischen Formeln ohne irgend eine Beschwerde auf die Lösung in der Zelle anwenden, wenn man die Parameter richtig deutet.

Wir wenden daher mit vollem Rechte die bekannte Gleichung an:

$$(1)\qquad AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T.$$

Welche Bedeutung haben jetzt die Parameter?

T ist natürlich die absolute Temperatur. p ist der osmotische Druck; V das Gesamtvolum von Salz und Lösung. ∂Q ist die Wärmezufuhr, welche nötig ist, um die Temperatur konstant zu erhalten, wenn das Gesamtvolum um ein ∂V zunimmt. Die Zunahme kann aber nur durch Bewegung des Kolbens hervorgerufen werden. Wenn er gehoben wird, tritt Wasser hinein, indem Salz sich löst und äussere Arbeit geleistet wird. Weil das sich lösende Salz in dem hineintretenden reinen Wasser sich löst, ist die Lösungswärme weder die erste, noch die letzte, sondern die integrale, welche wir in Anschluss zu Bakhuis Roozeboom als $Q^x_{c_0}$ bezeichnet haben. Da die Konzentration konstant bleibt, ist dQ an dV proportional, und wenn wir den Vorgang auf die molekulare Quantität des Salzes beziehen, so ist der Wärmezusatz $Q^x_{c_0}$ vermehrt um das Äquivalent der äusseren Arbeit, und dV das Volum der gesättigten Lösung einer Molekel Salz vermindert um das Volum des Salzes in festem Zustande. Nennen wir diese Differenz, welche dem Volum der eine Molekel Salz enthaltenden Wassermenge nahe kommen wird, v_g, so ist die äussere Arbeit pv_g, und deshalb:

$$(2)\qquad AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{-Q^x_{c_0} + A\cdot p\,v_g}{v_g} = -\frac{Q^x_{c_0}}{v_g} + Ap.$$

Man kann diese Gleichung leichter diskutieren, wenn sie ein wenig umgebildet wird.

Der osmotische Druck wird beim konstanten Gesamtvolum beeinflusst von der Konzentration und der Temperatur. Es ist also:

$$p = f(T, c) \qquad \text{bei konstantem Volum}$$

und $$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_c dT + \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_T dc \qquad \text{„ „ „}$$

daher auch:

$$(3)\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,c} + \left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V.$$

Substituiert man diesen Wert für $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ in (2), so bekommt man:

$$(4)\qquad AT\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v.c}+\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{T.v}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v\right\}=\frac{-Q^x_{c_0}}{v_g}+Ap.$$

Um die Gleichung (4) zu verifizieren und ihre Nützlichkeit zu zeigen, werden wir aus ihr die Gleichung von van't Hoff herleiten; der Einfachheit wegen werden wir keine Ionenspaltung voraussetzen.

Nach der Theorie des osmotischen Druckes gilt für die Lösungen von wenig löslichen Substanzen das Gesetz von Gay-Lussac. Also ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v.c}=\frac{p}{T}.$$

Doch sind bei konstanter Temperatur Druck und Konzentration einander proportional, daher

$$\left(\frac{\partial p}{\partial c}\right)_{v.T}=\frac{p}{c}\ \text{ist.}$$

Substituieren wir diese Werte in (4), so bekommen wir, indem wir für $Q^x_{c_0}$ die gewöhnliche Lösungswärme q schreiben:

$$AT\left\{\frac{p}{T}+\frac{p}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v\right\}=-\frac{q}{v_g}+Ap$$

oder

$$\frac{ATp}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v=-\frac{q}{v_g};$$

v_g aber, für verdünnte Lösungen gleich zu setzen der Wassermenge, welche eine Molekel Salz enthält, ist, weil $pv_g=RT$ an $\frac{RT}{p}$ gleich. Wir bekommen daher

$$\frac{ApT}{c}\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v=-\frac{pq}{RT},$$

oder schliesslich

$$\left(\frac{\partial l\cdot c}{\partial T}\right)_v=-\frac{q}{ART^2}.$$

Wenden wir uns jetzt wieder zur allgemeinen Gleichung (4), so ersehen wir bald, welche Schwierigkeiten im Wege stehen, wenn wir aus ihr allgemeine Schlüsse über die Löslichkeitskurve machen wollen. Genau genommen ist nicht eine einzige der in der Formel auftretenden Grössen bekannt für stark lösliche Körper. Man kann wohl im allgemeinen sagen, dass der Druck mit der Temperatur und der Konzentration zunimmt, aber das Gesetz der Zunahme ist unbekannt und wird wohl schwerlich aufgefunden werden. Selbst die Grösse $\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_v$ ist nicht so gut bekannt, wie man vielleicht denken würde. Die Zunahme der

Konzentration mit der Temperatur ist hier ja die Zunahme, falls Lösung und feste Substanz vom osmotischen Druck gedrückt werden, und letzterer ist selbstverständlich für leicht lösliche Substanzen sehr beträchtlich. Vielleicht ist es jedoch erlaubt diesen Einfluss wegzudenken, wo es allgemeine Betrachtungen betrifft, weil nur ausserordentlich grosse Drucke die Löslichkeit in erheblicher Weise abändern zu können scheinen [1]). Mit demselben Rechte darf auch für v_g das Volum genommen werden, wie wir es aus den Daten für gewöhnlichen Druck herleiten können.

Jedenfalls ist es klar, dass keineswegs, wie im Lehrbuch gesagt wird, die Konzentration dem Drucke proportional gesetzt werden darf, selbst nicht für wenig lösliche Substanzen, denn immer ist es auch die Temperatur, welche ihren Anteil an der Druckzunahme nimmt. Ebensowenig ist man berechtigt die Lösungswärme die kalorische Grösse zu nennen, welche den Quotienten $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ beherrscht, denn wie man aus (2) sieht, kommt die äussere Arbeit zur Lösungswärme hinzu. Eben für wenig lösliche Salze, deren gesättigte Lösung das Salz fast völlig in Ionen gespalten enthält, wird die äussere Arbeit einen bedeutenden Wert haben, obgleich sie insoweit von geringerem Einfluss ist, als bei schwer löslichen Salzen die Lösungswärme gewöhnlich relativ gross ist. Nur wenn man auf (2) die Gasgesetze anwenden darf, gelingt es die äussere Arbeit zu eliminieren.

Gesetzt aber, es liesse sich etwas Allgemeines von den Differentialquotienten behaupten, so würde noch die Grösse $Q^x_{c_0}$ einer genauen Diskussion im Wege stehen. Denn wenn man auch annimmt, dass sie vom Drucke nicht merklich beeinflusst wird, so ist sie für Substanzen, welche ihre Löslichkeit stark mit der Temperatur ändern, eine äusserst variabele Grösse, über welche man nichts sagen kann, und deren Variation mit der Temperatur nur innerhalb sehr enger Grenzen zu erkennen ist, weil Lösungs- und Verdünnungswärme bei hohen Temperaturen nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können.

Es folgt aus allem obengesagten, dass, auch wenn man die anschauliche Vorstellung der osmotischen Tabelle auf die Löslichkeit anwendet, die Diskussion und die allgemeine Skizze der Löslichkeitskurve nicht ausführbar sind. Die Elemente, welche man kennen sollte, sind nicht bekannt und werden wohl schwerlich bekannt werden. Obendrein ist es ein Nachteil, dass die kalorische Grösse $Q^x_{c_0}$ nicht nur auf den betrachteten Zustand sich bezieht, sondern alle Zustände vom reinen

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch, Bd. I, 2. Aufl. 1045 ff.

Wasser bis zur gesättigten Lösung in sich schliesst, so dass die Zustandsänderung in Beziehung gebracht wird zu einem Faktor, der mit der Änderung selbst nicht in unmittelbarem Zusammenhang steht.

§ 5. Der Gedanke lag nahe, dass man noch in anderer Weise einen wenn auch sehr bescheidenen Blick auf das Verhältnis zwischen Löslichkeit, Temperatur und Lösungswärme gewinnen könnte. Aus den allgemeinen thermodynamischen Prinzipien lässt sich das Gleichgewichtsgesetz für Systeme von beliebiger Konzentration herleiten, wie der eine von uns vor einigen Jahren es hergeleitet hat aus dem Prinzip von der Vermehrung der Entropie[1]). Dieses Gesetz, formuliert für gesättigte Lösungen — es soll das Gesetz von le Chatelier genannt werden — lautet: „Wenn die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, ist die Lösungswärme negativ, und umgekehrt". Es ist einleuchtend, dass, wenn für stark lösliche Körper von Lösungswärme die Rede ist, bei dieser Betrachtung die theoretische, die Lösungswärme $Q_c^{x\,z}$, gemeint sei, denn sie ist es, welche die latente Wärme des Überganges ist, wenn die gesättigte Lösung in Berührung mit festem Salz in offenem Gefässe sich befindet, und die Temperatur um ein geringes abgeändert wird. Unsere Untersuchung bezweckt in erster Linie eine Kontrolle des Gesetzes von le Chatelier für konzentrierte Lösungen, zweitens eine Prüfung der Ansicht, dass man, wenn man nicht quantitativ die Löslichkeitsvariation mit der Lösungswärme verbinden könnte, doch wenigstens meinen dürfte, dass die Ordnung der Lösungswärme mit der Ordnung der Löslichkeitsvariation übereinstimmen würde. Das Resultat der Untersuchung bestätigt das le Chateliersche Gesetz aufs glänzendste; die zweite Meinung wurde jedoch in vielen Fällen täuschend und im allgemeinen gefährlich befunden, wie man aus den folgenden Daten ersehen wird.

Für die Löslichkeitsvariation nahm man nicht die Konzentrationsvariation pro Grad Celsius, sondern, was man die relative Löslichkeitsvariation nennen könnte, die erste Grösse dividiert durch die Konzentration selbst, weil man auf diese Weise dem Einfluss der Lösung Rechnung trug und das Verhältnis bei verschiedenen Salzen am besten vergleichbar machte. Wenn die Löslichkeit linear mit der Temperatur verlief, wurde die Variation in den meisten Fällen durch die Konzentration bei 18° dividiert; war aber die Löslichkeitslinie eine krumme, so nahm man den Mittelwert der Konzentration bei für jede Substanz geeigneten Temperaturen. Die Konzentration wurde ausgedrückt in Grammmolekeln Salz pro 200 Grammmolekeln Wasser, sowohl für

[1]) Diese Zeitschr. 2, 92 ff.

wasserhaltige, als für wasserfreie Salze, denn weil man bei den thermodynamischen Betrachtungen nur damit zu schaffen hat, was in einen anderen Zustand auf reversibele Weise übergeht, nicht aber damit, was weiter mit der Substanz geschieht, so soll man in beiden Fällen die feste Substanz mit einer gleichen Menge Wasser in Berührung bringen. Wenn Chlorcalciumhexahydrat sich löst, so wird vielleicht die Wassermenge der Lösung vermehrt; der Thermodynamik ist das aber gleichgültig: es ist eine gewisse Quantität Molekeln $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, welche in Berührung mit einer anfangs bestimmt gewählten Menge Lösungswasser in den gelösten Zustand übergeht.

Die theoretische Lösungswärme, $Q_{c_0}^{\infty x}$, wurde bestimmt, wie dies in einer schon publizierten Abhandlung über Kupferchloridbihydrat ausführlich angegeben ist[1]). Aus der Tabelle der Verdünnungswärme von Lösungen verschiedener Konzentration und aus der Lösungswärme in vielem Wasser lässt sich der kalorische Effekt berechnen, mit welchem steigende Mengen Salz in einer bestimmten Menge Wasser sich lösen. Aus diesen Werten kann man wiederum die Lösungswärme der letzten Menge Salz mit genügender Annäherung herleiten. Die Verdünnungswärmen wurden grossenteils den Bestimmungen J. Thomsen's entnommen; zum andern Teil jedoch durch eigene Experimente festgestellt[2]).

Wir geben jetzt eine Zusammenstellung der Resultate über die theoretische Lösungswärme und die relative Löslichkeitsvariation, indem wir zugleich auch die erste und die integrale Lösungswärme hinzufügen, obwohl diese Grössen bei unserer Betrachtung jetzt keine Rolle mehr spielten.

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 555.

[2]) Die Tabellen sind in einer in holländischer Sprache verfassten Abhandlung ausführlich mitgeteilt. (Maandblad voor Naturwetenschappen, 1. 1891. Vgl. auch ibid. 2 u. 3.) Wir teilen daher hier nur die Neubestimmungen mit, welche in jener Abhandlung auftreten, vermehrt um einige später vorgenommene Experimente.

KCl, 13·13 H_2O	verdünnt bis	KCl, 200 H_2O	giebt	— 0·6	Cal.	bei	17°
KCl, 25·1 H_2O	„ „	KCl, 200 H_2O	„	— 0·36	„	„	18°
$NaCl$, 20 H_2O	„ „	$NaCl$, 200 H_2O	„	— 0·72	„	„	—°
$NaNO_3$, 11·3 H_2O	„ „	$NaNO_3$, 200 H_2O	„	— 1·45	„	„	17°
$CaCl_2$, 6 aq., 2, 183 H_2O	„ „	$CaCl_2$, 6 aq., 194 H_2O	„	+ 3·214	„	„	15·5°
$NaBr$, 6·77 H_2O	„ „	$NaBr$, 200 H_2O	„	— 1·086	„	„	16°
$NaBr$, 14·06 H_2O	„ „	$NaBr$, 200 H_2O	„	— 0·775	„	„	16°
$NaBr$, 100 H_2O	„ „	$NaBr$, 200 H_2O	„	— 0·130	„	„	—°

Die Verdünnungswärmen von $NaBr$-Lösungen wurden bestimmt in Kollaboration mit Herrn Kandidat E. Cohen.

Substanz	Erste Lösungswärme in 200 Mol. H_2O q oder $Q^{\infty}_{c_0}$	Integrale Lösungswärme $Q^{x}_{c_0}$	Theoretische Lösungswärme $Q^{\infty x}_{c_0}$	Konzentrationszunahme pro Grad ΔC.	Relative Konzentrationszunahme $\frac{\Delta C}{C}$
NH_4Cl	— 3·88 Cal.	— 3·75 Cal.	— 3·64 Cal.	0·26	0·01[1])
KCl	— 4·44 „	— 3·84 „	— 3·85 „	0·14	0·0085[2])
$NaCl$	— 1·18 „	— 0·475 „	(— 0·23 „)	0·00	0·000[3])
$(NH_4)_2SO_4$	— 2·32 „	— 1·57 „	— 1·45 „	0·07	0·0035[4])
$NaNO_3$	— 5·03 „	— 2·9 „	— 2·17 „	0·3	0·008[5])
NH_4NO_3	— 6·3 „	— 4 „	— 3·6 „	1·9	0·025[6])
$MgSO_4$, 7 aq.	— 3·8 „	— 4·1 „	— 4·3 „	0·42	0·03[7])
$NaBr$, 2 aq.	— 4·36 „	— 3·28 „	— 3·01 „	0·477	0·0106[8])
$CuCl_2$, 2 aq.	+ 3·71 „	— 0·8 „	— 3 „	0·13	0·005[9])
$CaCl_2$, 6 aq.	— 4·34 „	— 7·55 „	— 8·4 „	8·28	0·075[10])

In Bezug auf die Werte für die theoretische Lösungswärme $Q^{\infty x}_{c_0}$ soll man beachten, dass die annäherenden Zahlen in absolutem Werte etwas zu hoch sind für die Salze, deren Verdünnungswärme negativ

[1]) Bei 0° lösen sich 20·6 mol. NH_4Cl in 200 mol. H_2O
„ 30° „ „ 28·4 „ „ „ 200 „ „
Siehe **Mulder**, Bydragen tot de Geschiedenis enz. 57.

[2]) Bei 0° lösen sich 13·8 mol. KCl in 200 mol. H_2O
„ 30° „ „ 18 „ „ „ 200 „ „ „
Siehe **Mulder**, Ibid. **41**.

[3]) **Mulder**, l. c. **37**.

[4]) Bei 0° lösen sich 19·2 mol. $(NH_4)_2SO_4$ in 200 mol. H_2O
„ 30° „ „ 31·3 „ „ „ 200 „ „
Siehe **Mulder**, l. c. **60**.

[5]) Bei 0° lösen sich 30·9 mol. $NaNO_3$ in 200 mol. H_2O
„ 18° „ „ 36·4 „ „ „ 200 „ „
Siehe **Mulder**, l. c. **83**.

[6]) Bei 0° lösen sich 43·7 mol. NH_4NO_3 in 200 mol. H_2O
„ 18° „ „ 79 „ „ „ 200 „ „
Siehe **Mulder**, l. c. **79**.

[7]) Bei 0° lösen sich 11·2 mol. $MgSO_4$, 7 aq. in 200 mol. H_2O
„ 18° „ „ 18·3 „ „ „ „ 200 „ „
Siehe **Mulder 52**.

[8]) Bei 13·15° lösen sich 43·1 mol. $NaBr$, 2 aq. in 200 mol. H_2O
„ 22·8° „ „ 47·7 „ „ „ „ 200 „ „
Vergl. **de Coppet**, Ann. Chem. Phys. (5) **30**, 411 ff.

[9]) Bei 0° lösen sich 23·1 mol. $CuCl_2$, 2 aq. in 198 mol. H_2O
„ 30° „ „ 27·1 „ „ „ „ 198 „ „
Siehe **Reicher** und **van Deventer**, diese Zeitschr. **5**, 563. Maandblad No. 6. 1890.

[10]) Bei 20·4° lösen sich 90·5 mol. $CaCl_2$, 6 aq. in 200 mol. H_2O
„ . 25·05° „ „ 129 „ „ „ „ 200 „ „
Siehe **Bakhuis Roozeboom**, Recueil des travaux chimiques etc. **8**, 1, 5. Die Werte $Q^{x}_{c_0} = -7{\cdot}55$ und $Q^{\infty x}_{c_0} = -8{\cdot}4$ beziehen sich auf eine Lösung, welche bei ungefähr 20·5° gesättigt ist.

ist. Wenn auch dieser Fehler gewöhnlich von geringem Einflusse sein wird für eine nur annäherende theoretische Betrachtung, so darf er doch bisweilen nicht aus dem Auge gelassen werden. Insbesondere gilt dies für Chlornatrium. Für dieses Salz, dessen Löslichkeit zwischen 0° und 30° fast absolut nicht variiert, sollte man die theoretische Lösungswärme gleich null erwarten. In der That giebt die Tabelle den äusserst geringen Wert — 0·23 Cal., aber dieser Wert ist noch zu gross. Die Tabelle, aus welcher er hergeleitet ist (und die selbst sich auf die Verdünnungswärmen stützt), ist:

1 Mol. $NaCl$	löst sich in	200 H_2O	mit	— 1·18	Cal.
2	„	„	„	— 2·26	„
4	„	„	„	— 4·01	„
10	„	„	„	— 7·22	„
20	„	„	„	— 9·50	„

Der Mittelwert der Lösungswärme der letzten zehn Molekeln Salz ist also — 0·23 Cal., aber es erhellt aus der Tabelle selbst, dass die letzte Molekel keineswegs diesen Mittelwert haben wird; denn die Lösungswärme verringert sich stetig mit steigender Konzentration.

Unsere Methode zur Bestimmung der Verdünnungswärme gestattet nicht einen genauen Wert zwischen 10 und 20 Molekel experimentell zu interpolieren. Aus obengesagtem ist es aber klar, dass das wahre $Q_c^{\infty x}$ für $NaCl$ von Null fast nicht verschieden ist.

Für Magnesiumsulfat und Chlorcalcium, deren Verdünnungswärmen sämtlich positiv sind, sind die Werte von $Q_c^{\infty x}$ etwas zu niedrig; nicht soviel aber, dass dadurch die Diskussion erschwert werden könnte.

Wenn wir jetzt die Werte von $Q_c^{\infty x}$ und $\frac{\Delta C}{C}$ in der Tabelle betrachten, so gelingt es etwas Gesetzmässiges zu erblicken, wenn wir die Salze einteilen in eine Gruppe von wasserfreien und eine Gruppe von wasserhaltigen Salzen. Keine der beiden Gruppen ist jedoch ausnahmefrei. Für die erste Gruppe gilt die Regel, dass für ein $Q_c^{\infty x}$ von — 3 bis — 4 Cal. der $\frac{\Delta C}{C}$ ungefähr + 0·01 sei. Diese Regel wird nicht gestört von Chlornatrium mit $Q_c^{\infty x}$ und $\frac{\Delta C}{C}$ ungefähr null, und auch nicht vom Ammonsulfat, wohl aber vom Ammonnitrat, das mit einer Lösungswärme von der Ordnung der Lösungswärme des Chlorkaliums einen fast dreifachen Wert für die relative Konzentrationszunahme vereinigt. — In der zweiten Gruppe ist die Gesetzmässigkeit weit geringer. Magnesiumsulfat und Chlorcalcium stimmen ziemlich gut mit einander; Chlorkupfer jedoch und Bromnatrium sind weder in Harmonie mitein-

ander, noch mit den wasserhaltigen Salzen. Ein Zusammenhang zwischen beiden Gruppen lässt sich auch nicht nachweisen.

Es geht also aus diesen Daten hervor, dass, wenn auch das le Chateliersche Gesetz aufs schönste bestätigt wird, ein weiterer Schluss über die Proportionalität von Lösungswärme und Löslichkeitsvariation nur mit der grössten Umsichtigkeit gemacht werden muss, und in manchen Fällen ganz falsch ist.

§ 6. Conclusion. Wir haben jetzt gesehen, dass das Gesetz von le Chatelier nach seinen eigenen Daten und den unsrigen allgemein gültig ist, sowohl für schwer lösliche als leicht lösliche Salze. Die Differentialgleichungen von le Chatelier und van't Hoff haben Gültigkeit für schwer lösliche Substanzen, und werden vom Experimente innerhalb gewisser Grössen bestätigt. Auch die Differentialgleichung von Bakhuis Roozeboom, die auf stark lösliche Salze sich anwenden lässt, ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Keine dieser Gleichungen aber erlaubt eine Integration, welche zu der Skizze einer allgemeinen Löslichkeitskurve führen würde. Dies erhellt am klarsten aus der Untersuchung der Sache, wenn man die Lösungsvorgänge in der osmotischen Zelle sich vollziehen lässt. Auch die Thatsache, dass selbst eine gewisse Proportionalität zwischen Lösungswärme und Löslichkeitsvariation in manchen Fällen nicht nachzuweisen ist, vernichtet die Hoffnung, eine allgemeine Kurve auffinden zu können. Wir glauben, man soll sich resignieren und zufrieden sein damit, dass das allgemeine Gesetz gültig ist; dass man einige Formeln von beschränkter Anwendung besitzt, und dass man in einigen speziellen Fällen, wie z. B. Chlornatrium, auch eine quantitative Übereinstimmung zwischen theoretischer Erwartung und experimentellem Ergebnisse auffindet.

Amsterdam, Universitätslaboratorium. 1891.

Über das Gleichgewicht des Doppelsalzes von Jodblei und Jodkalium mit wässeriger Lösung.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 4 Textfiguren.)

I. Standpunkt unserer Kenntnisse über Doppelsalzgleichgewichte.

Über die Gesetze, denen die gemeinsame Löslichkeit solcher Salzpaare, welche miteinander Doppelsalze zu bilden vermögen, unterworfen sind, herrschte bis 1887[1]) grosse Unklarheit. In diesem Jahre wurden aber durch die Arbeit des Herrn Bakhuis Roozeboom[2]) über den Astrakanit ($Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$) nicht allein bei diesem Doppelsalze die Verhältnisse klar gelegt, sondern konnten daraus ebenfalls die allgemeinen Regeln für die Löslichkeit von Doppelsalzen abgeleitet werden.

Es stellt sich heraus, dass im allgemeinen viererlei Lösungsgleichgewichte in Berührung mit festen Stoffen eintreten können:

1. Lösung gesättigt mit den beiden getrennten Salzen A und B.
2. „ „ „ dem Doppelsalze und A,
3. „ „ „ „ Doppelsalze und B,
4. „ „ „ „ Doppelsalze allein.

Das erste System einerseits und das zweite und dritte System andererseits sind nur möglich diesseits und jenseits einer bestimmten Umwandlungstemperatur, es sei denn dass labile Zustände auftreten können.

Das vierte System bietet eine kontinuierliche Reihe von Lösungen zwischen den beiden durch die Lösungen 2 und 3 angegebenen Grenzen. Ein Spezialfall dieser Reihe kann eine Lösung sein, welche das nämliche Verhältnis A/B aufweist, wie im festen Doppelsalze.

Eine solche Lösung ist nur möglich, wenn es eine Temperatur giebt, oberhalb oder unterhalb welcher in der Lösung 2 das Verhältnis

---

[1]) Vergl. die kritische Übersicht in „Ostwalds Lehrbuch der allg. Chemie" I, 1. Aufl., 397. 1885.

[2]) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 6, 333 (1887) und im Auszug: diese Zeitschrift 2, 513. 1888.

A/B, und in der Lösung 3 das Verhältnis B/A, grösser ist als im Doppelsalze. Oberhalb oder unterhalb dieser Temperatur kann dann das Doppelsalz ohne Zersetzung in Lösung gehen.

Bakhuis Roozeboom hat zu gleicher Zeit ins Licht gestellt, wie diese Ergebnisse eine neue und glänzende Bestätigung gaben für die Gibbsschen Phasenregeln, deren Bedeutung für die Klassifikation und die richtige Deutung der Gleichgewichtserscheinungen er sich bemüht hatte zu entwickeln[1]). Treten doch in den betrachteten Gleichgewichten drei Stoffe zusammen (zwei Salze und Wasser), welche also nur bei Gegenwart von vier Phasen bei jeder Temperatur ein vollkommen bestimmtes Gleichgewicht liefern können; und ergab daher die experimentelle Bestätigung der Phasenregeln bei dem Astrakanit nicht allein eine allgemeine Übersicht für das Verhalten anderer Doppelsalze, sondern auch eine bessere Einsicht in die ziemlich verwickelten Gleichgewichte anderer Systeme aus der ausserordentlich ausgedehnten Klasse von drei Stoffen, speziell bei den Verbindungen von Salzen mit Säuren und Basen[2]).

Ausserdem entwickelte Bakhuis Roozeboom die Bedeutung des „fünffachen Punktes", d. h. des Punktes in der graphischen Darstellung der zugehörigen Gleichgewichtstemperaturen und Drucke, welcher die einzigen Werte für p und t angiebt, bei denen fünf Phasen (Doppelsalz, zwei einfache Salze, Lösung und Dampf) koëxistieren können. Er zeigte, wie in diesem Punkte 5 Gleichgewichtskurven für Systeme von 4 Phasen zusammentreffen müssen, und wie die verschiedene Weise, in der diese Begegnung stattfindet, erstens über die Umwandlung entscheidet, welche zwischen den fünf Phasen in diesem Punkte stattfindet, und zweitens über die Grenze der Existenz des Doppelsalzes jederseits dieses Punktes.

Dadurch wurde das verschiedene Verhalten der Doppelsalze, deren Umwandlungstemperatur in ihre Komponenten durch van't Hoff, van Deventer, Reicher und Spring bestimmt waren[3]), klar gelegt.

Die nachfolgenden Untersuchungen von Meyerhoffer, Vriens und Trevor haben nun die obigen Ergebnisse in allen Hinsichten bestätigt

[1]) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **6**, 262—303 (1887) und im Auszug: diese Zeitschr. **2**, 469. 1888.

[2]) Die genannten festen Verbindungen, wozu natürlich auch die ausgedehnte Klasse der Verbindungen der Chlorüre mit HCl und H_2O gehört, werden daher mit Lösung und Dampf von wechselnder Zusammensetzung im Gleichgewicht stehen können, und die Zusammensetzung beider bei gegebener Temperatur wird erst vollkommen bestimmt sein, wenn eine zweite feste Verbindung oder eine zweite flüssige Schicht sich ausscheidet. Vergl. Rec. **6**, 289—292.

[3]) Diese Zeitschr. **1**, 170, 220, 227. 1887.

und auf einzelne besondere Punkte ausgedehnt. So hat Meyerhoffer[1]) bei den Systemen aus $Cu\,Cl_2$, KCl und H_2O keine Umwandlung der beiden Salze in Doppelsalz, wohl aber eine Umwandlung eines Doppelsalzes in ein zweites beobachtet. Er hat dabei gezeigt, dass nicht nur vier Grenzlösungen bestehen, die in Bezug auf jedes Doppelsalz nebst jeder Komponente gesättigt sind, sondern noch eine fünfte Lösung, die in Bezug auf die beiden Doppelsalze gesättigt ist. Er hat auch die Begegnung der Löslichkeitskurven in zwei fünffachen Punkten deutlich gezeigt, während Vriens[2]) für alle diese Systeme die Druckkurven bestimmt hat und ausserdem die Druckkurve für die zwei Systeme von 3 festen Körpern mit Dampf, welche in den zwei fünffachen Punkten mit ersteren zusammentreten. Vriens zeigte überdem die Übereinstimmung der Form der beiden Gleichgewichtskurven von den 3 festen Stoffen mit Dampf, mit der Berechnung derselben aus der Umsetzungswärme.

Auch die plötzliche Richtungsänderung der Druck- und Löslichkeitskurven in den fünffachen Punkten, wie diese notwendige Folgen der Änderung der Phasen des Systems und damit der Umsetzungswärme und Umsetzungsvolumänderungen sind, wurde von beiden Autoren deutlich konstatiert. Dadurch wurde die Vorstellung, welche Bakhuis Roozeboom vom fünffachen Punkte gegeben hatte, aufs glänzendste bestätigt.

Trevors Arbeit[3]) bringt über die Löslichkeit der Doppelsalze insofern nichts Neues, als der von Bakhuis Roozeboom untersuchte Fall am Astrakanit genügend einfach und typisch war und das Verhalten des Kaliumkupfersulfats dem des Astrakanits sehr ähnlich ist. Er hat aber das Verdienst für dieses Doppelsalz besonders sorgfältig festgestellt zu haben, dass kein Bestandteil desselben, in wie grossen Mengen er auch angewendet werden mag, den andern vollständig aus der Lösung zu verdrängen vermag, indem die Zusammensetzung der beiden Grenzlösungen ganz unabhängig von der Menge des vorhandenen festen Salzes ist. Hierdurch erwiesen sich die Schlüsse Rüdorffs, der den nämlichen Fall nur teilweise untersucht hatte, irrtümlich, worauf schon Bakhuis Roozeboom[4]) und später auch Meyerhoffer hingewiesen hatten. Auch dieses Salzpaar gehorcht also der Phasenregel; Trevor selbst deutet aber auf die Übereinstimmung mit dem von Ostwald 1885 aufgestellten Prinzip, dass die Löslichkeit durch die Beschaffenheit des mit der Lösung in Berührung stehenden festen Körpers be-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 336 (1889) und **5**, 97. 1890.
[2]) Diese Zeitschr. **7**, 194. 1891.
[3]) Diese Zeitschr. **7**, 468. 1891.
[4]) Recueil **6**, 383 (1887) und diese Zeitschr. **2**, 521. 1888.

stimmt werde. Was die Anzahl der möglichen Sättigungsgleichgewichte anbetrifft, führt dieses Prinzip also zu denselben Ergebnissen, wie die Phasenregel von Gibbs, welche Bakhuis Roozeboom seinen Untersuchungen über chemische Gleichgewichte bei heterogenen Systemen seit 1886 zu Grunde legte[1]).

Man kann also wohl sagen, dass durch obige Untersuchungen die Verhältnisse von Doppelsalzen gegenüber Lösungen im allgemeinen klar gelegt sind. Doch bietet eine fortgesetzte Untersuchung mehrerer Beispiele ein grosses Interesse. Die Verknüpfung der Erscheinungen von Doppelsalzbildung, Zersetzung, oder Umwandlung in ein zweites Doppelsalz, verspricht sowohl wegen des grossen Unterschiedes im Wassergehalte der Doppelsalze und ihrer Komponenten, und in dem Verlaufe der Löslichkeitskurven, wie wegen der möglichen Dehydratationen, eine so grosse Verschiedenheit, dass nur durch ausgedehnte Untersuchungen die typischen Fälle bekannt werden können.

Von diesen Gedanken geleitet wurde auch die Untersuchung über das Doppelsalz zwischen Jodkalium und Jodblei unternommen.

II. Löslichkeitsbestimmungen des Doppelsalzes.

In den „Annales de chimie et de physique" 5. serie 1881, **24**, 226, hat A. Ditte eine Untersuchung über das Doppelsalz $PbI_2 K_2 I_2\ n\ H_2O$ mitgeteilt; nach ihm sollte $n = 4$ sein. Die Untersuchung betrifft die Zusammensetzung der wässerigen Lösung, wenn das Doppelsalz und eine seiner Komponenten, nämlich PbI_2, als feste Phasen anwesend sind.

Bringt man nämlich bei gewöhnlicher Temperatur das Doppelsalz in Wasser, so wird es unter Abscheidung von PbI_2 zersetzt, während ein anderer Teil in Lösung geht. Ditte fand dabei, dass, bei weiterer Hinzufügung von Doppelsalz, dieses endlich ohne Zersetzung mit der Lösung in Berührung bleiben kann, dass jedoch die Lösung dann bei jeder Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung hat, welche er für Temperaturen von 5° bis 80° ermittelte.

Der Grund dieser konstanten Zusammensetzung der Lösung ist jetzt deutlich. Wir haben in diesem Systeme 3 Komponenten, nämlich H_2O, PbI_2 und KI, und 4 Phasen, nämlich H_2O Dampf, Lösung, Doppelsalz und PbI_2, also ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht; die Lösung muss also bei einer bestimmten Temperatur eine konstante, aber bei jeder Temperatur verschiedene Zusammensetzung haben.

---

[1]) Die Schlussfolgerungen bezüglich der Löslichkeit der Doppelsalze hat Ostwald erst 1889 (Grundr. d. allg. Chemie) aus seinem Prinzip gezogen.

Ditte hat diese Systeme aber nicht betrachtet und allein die Zusammensetzung der Lösungen bestimmt, worin das Doppelsalz nicht mehr zersetzt wird.

Um eine nähere Kenntnis von der Art dieses Gleichgewichts zu erlangen, müssten Dittes Untersuchungen weiter ausgedehnt werden, nicht allein was die Temperatur anbetrifft, sondern auch für die anderen Systeme mit vollständig-heterogenem Gleichgewicht.

Zwischen den 3 Komponenten: H_2O, PbI_2 und KI können zwei Systeme von vollständig heterogenem Gleichgewicht auftreten, nämlich:

System A.

3 Komponenten: H_2O, PbI_2, KI.
4 Phasen:
1. Gas (H_2O Dampf),
2. die Lösung,
3. Doppelsalz.
4. PbI_2.

System B.

3 Komponenten: H_2O, PbI_2, KI.
4 Phasen:
1. Gas (H_2O Dampf),
2. die Lösung,
3. Doppelsalz,
4. KI.

Die Zusammensetzungen der Lösungen von System A und B sind über ein grosses Temperaturintervall bestimmt worden, und nachdem sich dabei gezeigt hatte, dass das Doppelsalz bei gewissen Temperaturen auch ohne Zersetzung löslich war, wurde auch die Löslichkeit des Doppelsalzes für sich bestimmt.

Die Lösungen, für die Analysen benötigt, wurden auf verschiedene Weisen erhalten:

Methode A. Bei Temperaturen unter dem Siedepunkte der gesättigten Lösung wurde die Lösung in einem Kolben[1]) bereitet, welcher im Wasserbade oder in einer Lösung von $CaCl_2$ erhitzt wurde.

Eine kleine Menge der Lösung wurde in ein Glasröhrchen aufgesogen, das ungefähr dieselbe Temperatur wie die Lösung hatte und daraus in ein Wägefläschchen ablaufen gelassen. Bei höherer Temperatur erstarrte die Lösung zu schnell, und wurde sie mit dem Glasröhrchen gewogen, wonach sie mit erwärmtem Wasser in die Wägflasche gespritzt wurde.

[1]) Die Löslichkeit ist in Meth. A also nicht, wie bei den anderen Methoden, unter eigenem Dampfdruck, sondern bei 1 Atm. bestimmt. Praktisch ist aber der dadurch verursachte Unterschied in der Zusammensetzung der Lösung gleich null.

Das in der Lösung anwesende Wasser wurde aus dem Gewichtsverluste nach Erhitzung auf 110° bestimmt. Danach wurde das zurückgebliebene Salz mit Wasser behandelt; das *KI* geht in Lösung, daneben ein wenig PbI_2; die grösste Menge PbI_2 bleibt aber zurück; die Lösung wurde einigemale dekantiert und das zurückgebliebene PbI_2 im Wägefläschchen getrocknet und gewogen. Die Lösung enthielt also alles *KI* und ein wenig PbI_2. Das PbI_2 wurde mit H_2S gefällt. Bisweilen entstand sofort das schwarze *PbS*, gewöhnlich aber wurde die Lösung braun und rot und erst nach einiger Zeit (einmal erst nach ungefähr 2 Stunden) schwarz, wonach das *PbS* sich absetzte. Das Fällen geschah am schnellsten in einer erwärmten Lösung. Dieses *PbS* wurde auf einem getrockneten und gewogenen Filter gewogen.

Als Kontrolle für die vollständige Umsetzung des PbI_2 in *PbS*, also um sicher zu sein, dass keine Doppelverbindungen von PbI_2 und *PbS* sich gebildet hatten, wurde das H_2S aus der Lösung vertrieben und in einem bekannten Teil der Lösung das frei gewordene *HI* mit *KOH aq.* titriert. Das PbI_2 wurde also in zwei Teilen bestimmt; der grössere als PbI_2, der kleinere als *PbS*. In einem anderen bekannten Teile der Lösung wurde durch Titrieren nach der Methode Pisanis das *KI* samt dem *HI* bestimmt, wobei das *HI* durch $CaCO_3$ neutralisiert war. Da das *HI* bekannt war, war es also auch das *KI*. Da alle Bestandteile (nämlich H_2O, PbI_2 und *KI*) besonders bestimmt sind, erhält man dadurch eine Kontrolle für die Genauigkeit der Analysen; z. B.:

Ganzes Gewicht der Lösung		3572·2 mgr.
Bestimmtes Wasser		737·4 „
Gewogen als PbI_2		793·3 „
Gewogen als *PbS*	75·2 mgr.	
Berechnet als PbI_2		145·2 „
Ganzes PbI_2		938·5 mgr.

In der Lösung, worin das *PbS* gefällt ist, wurde titriert 0·62 mol. *HI*, welche Menge 143 mgr. PbI_2 entspricht; die Umsetzung des PbI_2 in *PbS* war also vollkommen.

In einem anderen Teil der Lösung wurde für die ganze Lösung gefunden: 12·01 Atom. *I*. Hiervon sind 0·62 Atom. *I* an *H* gebunden; es bleiben also noch $12{\cdot}01 - 0{\cdot}62 = 11{\cdot}39$ mol. $KI = 1890{\cdot}8$ mgr. *KI*.

Also gefunden	H_2O	737·4 mgr.
	PbI_2	938·5 „
	KI	1890·8 „
in 3572·2 mgr. Lösung: Summe		3566·7 mgr.
zu wenig:		5·5 „

Methode B. Bei Temperaturen über dem Siedepunkte der Lösung benützte ich zugeschmolzene Röhrchen mit einer Verengerung in der Mitte, welche das Röhrchen beinahe in zwei Teile teilte. Das Röhrchen, worein eine bestimmte Menge H_2O, PbI_2 und KI gebracht war, wurde in einem Glycerinbade erhitzt. Die Mengen PbI_2 und KI waren so genommen, dass nach der Doppelsalzbildung noch PbI_2 oder KI als feste Phase anwesend war. Die Lösung mit den festen Bestandteilen befand sich in einer der Abteilungen, und nachdem die Temperatur, wobei alles Doppelsalz verschwand, genau bestimmt war, wurde bei dieser Temperatur ein Teil der Lösung in die andere Abteilung übergeführt. Dies geschah dadurch, dass ich das Röhrchen, das zuvor aufrecht im Bade stand, mit Hilfe einer Zange oder von zwei Stäben im Bade horizontal drehte. Es war bequemer das Doppelsalz ganz zum Verschwinden zu bringen, da es manchmal so fein ist, dass es mit der Lösung in die andere Abteilung übergehen würde. Das Röhrchen liess ich nachher im Bade abkühlen, öffnete es und analysierte die Lösung nach Methode A. Bei dieser Methode bleibt immer ein kleiner Fehler. In dem freien Raum des Röhrchens ist nämlich Wasserdampf anwesend, welcher bei Abkühlung sich kondensiert. Die Grösse dieses Raumes war durchschnittlich 8 *CC*. Obschon die Dampfspannung nicht bestimmt worden ist, wird diese wohl nicht gross sein, da die Lösung so viel KI und PbI_2 enthält, und kann daher der Fehler im Wassergehalt nicht von grosser Bedeutung sein.

Die Löslichkeit des KI für sich allein bei 165° ist auch nach dieser Methode bestimmt worden.

Methode C. Bei Temperaturen über + 175° wird die Dichte der Lösung, wenn Doppelsalz und KI als feste Phasen anwesend sind, so hoch, dass KI darauf schwimmt. Da die Dichte des KI ungefähr 3 ist, ist die Dichte der Lösung also höher wie 3. Man kann deswegen nicht mehr nach der Methode B arbeiten. Jetzt wurde ein Röhrchen genommen, das durch eine Verengerung in zwei ungleiche Räume geteilt war. Wie bei Methode B wurden die Komponenten in dieses Röhrchen gebracht, deren Menge aber so genommen war, dass die Lösung den grossen Raum nicht ganz ausfüllte (sonst würde man nicht schütteln können), aber mehr wie nötig war, um den kleinen Raum zu erfüllen.

Jetzt wurde im Glycerinbade wie nach Methode B gearbeitet, aber, nachdem alles Doppelsalz verschwunden und also noch allein schwimmendes KI übrig war, wurde das Röhrchen ganz umgedreht, so dass der kleine Raum ganz gefüllt war und auch noch ein Teil der Lösung

mit dem daraufschwimmenden KI sich in dem grossen Raum befand. Das Röhrchen kühlte jetzt im Bade ab, wobei nach einer Temperaturerniedrigung von $\pm 8^0$ das Doppelsalz aus der Lösung krystallisierte, und die Öffnung (welche sehr enge genommen war) zwischen den beiden Abteilungen verstopfte, so dass aus dem kleinen Raum kein KI in den grossen eintreten konnte, und die Zusammensetzung der Lösung in dem kleinen Raum gegen eine Änderung geschützt war. Nach der Abkühlung wurde der Inhalt des kleineren Raumes analysiert.

Eine Analyse nach dieser Methode gab bei 241° in 1000 Mol. Wasser 499·9 Mol. PbI_2; nach der Methode E wurden bei 242° 497 Mol. PbI_2 gefunden. Mit Rücksicht auf die Schwierigkeiten dieser Analysen ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

Methode D. Diese Methode ist angewandt worden, um die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes zu bestimmen. Es wurde in einem Röhrchen eine bestimmte Menge PbI_2 und KI abgewogen im Verhältnisse des Doppelsalzes (1 Mol. PbI_2 auf 2 Mol. KI); dabei wurde eine abgewogene Menge Wasser gebracht, das Röhrchen zugeschmolzen und im Glycerinbade erhitzt, bis alles Doppelsalz, das sich gebildet hatte, verschwunden war. Die Löslichkeit des reinen Doppelsalzes bei dieser Temperatur wurde dadurch bekannt.

Methode E. Bei den Temperaturen 218°, 242° und 250° wurde auch wie nach Methode D gearbeitet, also mit reinem Doppelsalz. Jetzt wird aber das Doppelsalz nicht mehr ohne Zersetzung gelöst, sondern es scheidet sich etwas KI ab, das auf der Lösung schwimmt. Ganz nahe bei der Temperatur, wobei das Doppelsalz verschwand, waren also noch KI und Doppelsalz als feste Phasen anwesend. Da alles PbI_2 in Lösung gegangen war, wird die Löslichkeit des PbI_2 bei dieser Temperatur also bekannt.

Diese Methode habe ich auch noch unter anderen Umständen gebraucht, wenn eine Analyse grosse Schwierigkeiten machte. Es werden nämlich, wenn PbI_2 als feste Phase anwesend ist, bei längerem Verweilen bei höherer Temperatur die gläsernen Röhrchen angegriffen, wodurch ein wenig PbI_2 umgesetzt wird.

In diesem Falle wog ich das PbI_2, KI und H_2O ab und bestimmte die Temperatur, wobei das Doppelsalz verschwand. Ich wählte die Mengen der Bestandteile, so dass entweder PbI_2 oder KI schliesslich als feste Phasen anwesend waren.

Auf diese Weise wurde also nur der Gehalt der Lösung an der Komponente bekannt, von der kein fester Überschuss anwesend war.

Zusammensetzung der Lösungen:

A. Wenn Doppelsalz und PbI_2 als feste Phasen anwesend sind.

T	In 1000 Gr. H_2O gelöst		In 1000 Mol. H_2O gelöst		Analysiert nach der Methode
	Gr. PbI_2	Gr. KI	Mol. PbI_2	Mol. K_2I_2	
5°	—	163	—	8·8	F[1]
10°	—	191	—	10·3	F
15°	2	217	0·08	11·7	F
20°	9	260	0·3	14·1	F
23°	10·4	275	0·4	14·9	F
28°	25	325	0·9	17·6	F
31°	29	359	1·1	19·5	F
39°	45	449	1·8	24·3	F
59°	188	645	7·3	39·9	F
67°	255	751	9·9	40·7	F
80°	731	1186	28·5	64·3	F
80°	569·9	976·4	22·2	52·9	A
104·5°	1411	1521	55·1	82·5	A
120°	2151	1812	83·9	98·2	B
137°	2874	2097	112·2	113·8	B
175°	5603	2949	218·7	159·9	B
189°	—	3339	—	181	E

B. Wenn Doppelsalz und KI als feste Phasen anwesend sind.

T	In 1000 Gr. H_2O gelöst		In 1000 Mol. H_2O gelöst		Analysiert nach der Methode
	Gr. PbI_2	Gr. KI	Mol. PbI_2	Mol. K_2I_2	
9°	96·6	1352	3·77	73·3	A
13°	114·3	1384	4·46	75·05	A
23°	186·3	1510	7·27	81·8	A
50°	526·7	1906	20·56	103·3	A
64°	789·3	2161	30·8	117·2	A
83·5°	1108·6	2434	43·2	131·9	A
92°	1273	2566	49·7	139·3	A
137°	2382	3278	93	177·7	B
165°	4187	4227	163·4	229·1	B
218°	10303	—	402·3	—	E
241°	12803	7998	499·9	433·6	C
242°	12749	—	497·8	—	E
250°	15264	—	596	—	E

C. Löslichkeit des Doppelsalzes für sich allein.

T	In 1000 Mol. H_2O gelöst Mol. Doppelsalz	Analysiert nach der Methode
157°	141·07	D
172°	175·5	D
186°	213·7	D
194°	250·6	D
201°	306	D

[1]) Die mit F bezeichneten Analysen sind von Ditte; vergl. Ann. de Chimie et de Physique, 5. serie, **24**, 226. 1881.

III. Zusammensetzung des Doppelsalzes.

Um den Wassergehalt des Doppelsalzes zu bestimmen, musste ich es mir so rein wie möglich verschaffen. Ich nahm dazu eine erwärmte Lösung von PbI_2 und KI, welche bei Abkühlung nur das reine Doppelsalz absetzte, ohne PbI_2 oder KI. Die Krystalle des Doppelsalzes sind gewöhnlich sehr klein, fein und nadelförmig; durch sehr langsame Abkühlung gelang es aber, Nadeln von ± 2 cm Länge zu bekommen. Die Nadeln wurden zwischen Filtrierpapier ausgepresst; den Wassergehalt bestimmte ich aus dem Gewichtsverlust nach Erhitzung bei 100° — 120°.

Bestimmung	Doppelsalz mgr.	H_2O Verlust mgr.	Mol. H_2O auf 1 Mol. $PbI_2 . K_2I_2$
I	260·8	14·4	2·57
II	684·8	39·2	2·66
III	2891·4	170·2	2·75
IV	2861·3	169·9	2·77
V	734·6	37·9	2·4

Es fragte sich nun, ob das Salz 3, $2^1/_2$ oder 2 Mol. H_2O enthält. Drei Mol. sind nicht möglich, weil das Salz kein Wasser an der Luft verliert. Denn die Dampfspannung der Krystalle beträgt nur zwischen 3 und 4 mm Quecksilberdruck bei 15° [1]). Die Dampfspannung der Luft betrug bei den Versuchen ungefähr 9 mm. Wenn dagegen das Salz nur $2^1/_2$ oder 2 Mol. H_2O enthielt, würde bei den obigen Versuchen noch eingeschlossenes Wasser geblieben sein:

Bestimmung	Menge d. Salzes ungefähr	Für 2.5 M. H_2O ungefähr	Für 2 Mol. H_2O ungefähr
I	0·25 gr.	1 mgr.	5 mgr.
II	0·7 „	2 „	9 „
III	2·9 „	16 „	46·5 „
IV	2·9 „	16 „	47 „
V	0·7 „	0 „	6 „

Die Unterschiede beider Zahlenreihen sind nicht so gross, dass sich etwas zu gunsten der einen oder der anderen Formel ableiten lässt, da bekanntlich bei solchen filzigen Krystallen jedes Urteil über die Menge eingeschlossener Lösung nach dem Ansehen unmöglich ist. Ich hebe nur hervor, dass die Analyse V, welche 2·4 Mol. H_2O ergeben hat,

[1]) Diesen Dampfdruck bestimmte ich nach der von Prof. van Bemmelen bei seinen Untersuchungen (über den Wassergehalt der kolloïdalen hydratischen Oxyden und der wirklichen Oxydhydraten) gefolgten Methode.

Krystalle von ungewöhnlicher Grösse betrifft, die sich während 3 Monate beim Verweilen in einer grossen Menge Lösung durch kleine Temperaturveränderungen gebildet hatten und also möglichst frei von Mutterlauge waren[1]).

Eine sicherere Entscheidung lässt das Verhalten des Doppelsalzes gegenüber Wasserdampf zu. In einem mit Wasserdampf gesättigen Raum über Wasser nimmt sein Gewicht fortwährend zu, indem sich Lösung bildet, deren Spannung natürlich kleiner als diejenige des Wassers ist. Man sieht sogar, dass das Salz zerfliesst, und sich schliesslich zersetzt unter Ausscheidung von PbI_2, wie das bei gewöhnlicher Temperatur bei Lösung geschehen muss.

In Zimmerluft, welche bei 18° im Sommer nahezu zu $^3/_4$ mit Wasserdampf gesättigt war, nimmt das im trockenen Raum gänzlich dehydratierte und hochgelb gewordene Salz nach einigen Tagen Wasser auf bis zu einem Gehalt, der in einzelnen Versuchen zwischen 2·48 und 2·53 schwankte und schliesslich darauf stehen blieb. Es ist dann wieder lichtgelb und krystallinisch geworden.

Dieses wieder aufgenommene Krystallwasser wird (bei 15°) vom Salz noch zurückgehalten, wenn der Dampfdruck im umgebenden Raum bei 14 mm erniedrigt ist, und wird abgegeben bei einem Dampfdruck zwischen 4 und 3 mm.

So lange also eine noch weiter durchgeführte Untersuchung nichts anderes lehrt, muss ich einen Gehalt von $2^1/_2$ Mol. H_2O für den wahrscheinlichsten halten.

IV. Löslichkeitskurven und daraus abzuleitende Folgerungen.

Um die Resultate der Analysen besser übersehen und Folgerungen daraus ableiten zu können, wurde eine graphische Darstellung entworfen, Figur 1 giebt die Zusammensetzung der Lösungen an, wobei das PbI_2 in Molekülen angegeben ist, in 1000 Mol. H_2O gelöst, und das KI in Doppelmolekülen (also K_2I_2) ebenso in 1000 Mol. H_2O gelöst.

Es entstehen also 4 Kurven: A_1, A_2, B_1 und B_2.

A_1 giebt die Menge PbI_2 an beim System A.
A_2 " " " KI " " " A.
B_1 " " " PbI_2 " " " B.
B_2 " " " KI " " " B.

---

[1]) Ditte teilt nur eine Analyse des Doppelsalzes mit. Er hat 8·57% Wasser gefunden. Für 4 Mol. H_2O berechnen sich 8·34% H_2O. Ohne Zweifel hat er Krystalle analysiert, die noch feucht waren.

Die Kurven A_1 und A_2 schneiden einander bei der Temperatur 144°; unterhalb dieser Temperatur liegt die Kurve A_2 stets höher als A_1, die Kurve B_2 höher als B_1.

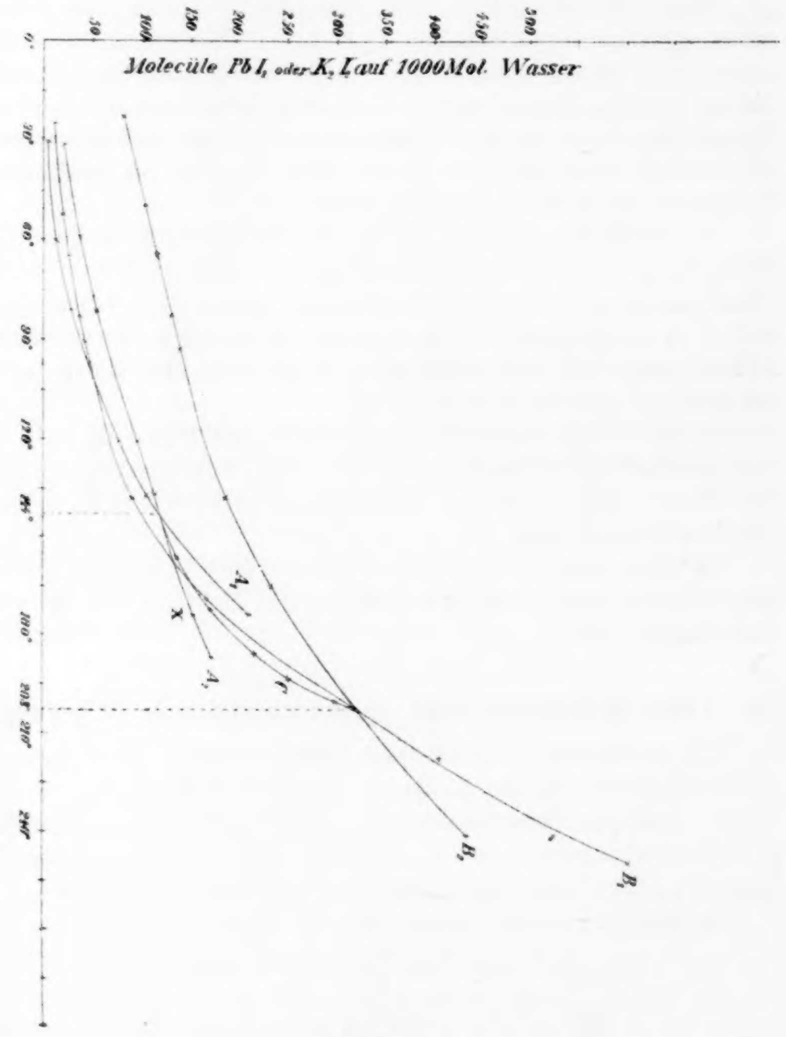


Fig. 1.

Bringen wir das Doppelsalz in Wasser, so folgt aus diesen Kurven, dass es sich unterhalb 144° unter Absetzung von PbI_2 zersetzen wird. Es sind nämlich nur 3 Fälle möglich:

1. das Doppelsalz setzt PbI_2 ab,
2. „ „ „ KI „
3. „ „ ist ohne Zersetzung löslich.

Der erste Fall ist möglich; denn wenn sich PbI_2 abscheidet, erhalten wir das Gleichgewicht vom System A; und aus den Kurven A_1 und A_2 folgt, dass dann mehr Mol. K_2I_2 als Mol. PbI_2 in der Lösung sich befinden müssen. Dieses kann also geschehen, wenn das Doppelsalz zersetzt wird in KI, das gelöst, und in PbI_2, das abgesetzt wird.

Der zweite Fall ist aber nicht möglich, denn wir würden dann das Gleichgewicht vom System B erhalten. Die Kurven B_1 und B_2 lehren uns jedoch, dass die Lösung dann mehr Mol. K_2I_2 als PbI_2 enthält; dieses ist aber unmöglich, wenn aus dem Doppelsalz noch KI abgesetzt werden sollte.

Die Lösung des Doppelsalzes ohne Zersetzung ist auch nicht möglich, denn die Lösung müsste dann gleichviel Mol. PbI_2 wie Mol. K_2I_2 enthalten. Der PbI_2-Gehalt liegt aber zwischen den Kurven A_1 und B_1; der KI-Gehalt zwischen den Kurven A_2 und B_2; sie können also nicht miteinander gleich werden.

Der Erfolg ist also: wenn das Doppelsalz in Wasser aufgelöst wird, so wird unterhalb 144° das Doppelsalz zum Teil unter Abscheidung von PbI_2 zersetzt.

Es ist also gleichgültig, ob wir reines Doppelsalz oder dieses mit PbI_2 Überschuss nehmen; wir erlangen stets dieselbe Lösung, wenn nur Doppelsalz in genügender Menge zum Wasser gebracht wird, so dass auch etwas davon übrig bleibt.

Betrachten wir jetzt die Kurven zwischen 144° und 203°. Bei 144° schneiden die Kurven A_1 und A_2, bei 203° die Kurven B_1 und B_2 einander.

Zwischen diesen Temperaturgrenzen muss das Doppelsalz ohne Zersetzung löslich sein. Absetzung von PbI_2 ist nicht möglich, denn es würde in diesem Falle das vollständig heterogene Gleichgewicht vom System A entstehen; dieses erfordert aber, wie aus den Kurven A_1 und A_2 erfolgt, dass mehr Mol. PbI_2 in Lösung sind als Mol. K_2I_2, und dies ist wieder nicht möglich, wenn aus dem Doppelsalze noch PbI_2 abgesetzt werden muss.

Abscheidung von KI kann ebenfalls nicht stattfinden, denn das Gleichgewicht vom System B, das entstehen würde, erfordert, dass mehr Mol. K_2I_2 wie Mol. PbI_2 in Lösung sind — welches nicht möglich ist, wenn das Doppelsalz noch KI absetzen sollte.

In Fig. 1 ist die reine Löslichkeitskurve durch C bezeichnet; diese

Kurve giebt sowohl den Gehalt der Lösung an PbI_2 als an K_2I_2 an, welche einander gleich sind, und läuft von dem Schnittpunkt der Kurven A_1 und B_2 nach dem der Kurven B_1 und B_2. Die Kurve C muss durch diese Schnittpunkte gehen; denn nimmt man in diesen Punkten die festen Körper PbI_2 oder KI fort, so bleibt da noch allein das reine Doppelsalz übrig mit einer Lösung, worin die Anzahl Mol. PbI_2 der Anzahl Mol. K_2I_2 gleich ist.

Oberhalb 203° ändert sich die Erscheinung aufs neue. Wie die Kurven A_1 und A_2 und die Kurven B_1 und B_2 angeben, enthält die Lösung jetzt stets mehr Mol. PbI_2 als Mol. K_2I_2, und hieraus kann man ableiten, dass das Doppelsalz, in Wasser gebracht, zersetzt wird unter Absetzung von KI.

Die vorhergehenden Folgerungen kann man auf diese Weise zusammenfassen: Das Doppelsalz kann sich, in Wasser gebracht, auf dreierlei Arten verhalten: Unterhalb 144° setzt das Doppelsalz PbI_2 ab. Zwischen 144° und 203° ist es ohne Zusetzung löslich. Oberhalb 203° setzt das Doppelsalz KI ab. Wir haben hier also das Beispiel eines Doppelsalzes, das nur zwischen bestimmten Temperaturgrenzen ohne Zersetzuug löslich ist; unterhalb der Minimumtemperatur (144°) wird die eine Komponente, nämlich PbI_2, — oberhalb der Maximaltemperatur (203°) die andere Komponente KI abgesetzt.

Die angegebenen Grenzen für die reine Löslichkeit gelten nur für die Löslichkeit bei dem eigenen Dampfdruck (d. i. also bei Minimaldruck) und es können bei Steigerung des Druckes kleine Änderungen stattfinden. Das untersuchte Doppelsalz bietet das erste Beispiel davon, dass eine derartige reine Löslichkeit zwischen zwei Grenzen eingeschlossen ist. Beim Astrakanit hat Bakhuis Roozeboom, und später bei dem Doppelsalze $CuCl_2 \cdot KCl$ hat Meyerhoffer nur die Anfangstemperatur für eine derartige Löslichkeit aufgefunden.

Der Schmelzpunkt des Doppelsalzes ist bei 203° noch nicht eingetreten, die Lösung enthält noch mehr wie $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O[1]).

Eine Dehydratation ist ebenfalls nicht beobachtet, muss aber wahrscheinlich oberhalb 203° auftreten, weil ein anhydrisches Doppelsalz besteht, welches man beim Zusammenschmelzen von PbI_2 und KI erhält. Über die Weise, auf welche die gleiche Dehydratation auftreten kann, hoffe ich in einer folgenden Abhandlung meine Ansichten mitteilen zu können.

Zur vollständigen Kenntnis des Gleichgewichts in diesem Systeme

---

[1]) Nämlich 1 Mol. Doppelsalz gelöst in 3·06 Mol. H_2O.

von drei Körpern müssen auch die unvollständigen heterogenen Gleichgewichte beachtet werden. Ich meine die Gleichgewichte:

I. H_2O Dampf, Lösung (H_2O, PbI_2 und KI) und festes KI,
II. " " " (" ") " " Doppelsalz,
III. " " " (" ") " " PbI_2.

Für jedes dieser Systeme ist bei konstanter Temperatur eine Reihe von Lösungen möglich; die Zusammensetzung einzelner Lösungen habe ich bei der Temperatur 165° bestimmt.

Für eine der Lösungen des Gleichgewichtes I. wurde gefunden:
in 1000 Mol. H_2O gelöst 93·4 Mol. PbI_2 und 165·2 Mol. K_2I_2.

Für eine der Lösungen des Gleichgewichtes III. wurde gefunden:
in 1000 Mol. H_2O gelöst 110·6 Mol. PbI_2 und 97·2 Mol. K_2I_2.

Bei 165° ist das Doppelsalz ohne Zersetzung löslich; dieses ist ein besonderer Fall des Gleichgewichtes II. Aus der Löslichkeitskurve C der Fig. 1 ist diese Löslichkeit also bereits bekannt.

Weiter giebt es bei 165° noch vier vollständige heterogene Gleichgewichte:

1. Zwischen H_2O und KI mit den Phasen: H_2O Dampf, Lösung und festes KI. Es wurde gefunden: in 1000 Mol. H_2O gelöst 140·7 Mol. K_2I_2. Dieses stimmt mit der Angabe von Étard (Comptes rendus. **110**, 186), welcher die Löslichkeit von KI bis zu sehr hohen Temperaturen bestimmt hat.

2. Zwischen H_2O und PbI_2 mit den Phasen: H_2O Dampf, Lösung und festes PbI_2. Bei 165° ist die Löslichkeit noch sehr klein; sie ist aber nicht genau bestimmt. (Bei 80° in 1000 mgr. Wasser gelöst 2·8 mgr. PbI_2.)

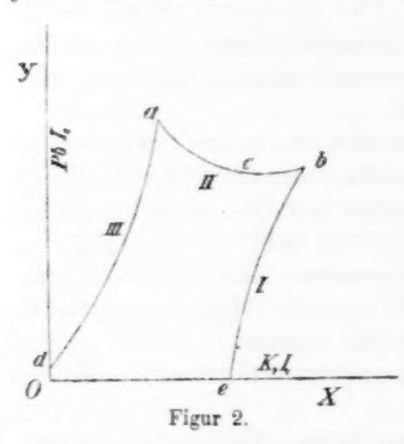
3. Zwischen H_2O, PbI_2 und KI, nämlich das Gleichgewicht des Systemes A. Dieses ist also bekannt aus den Kurven A_1 und A_2 der Fig. 1.

4. Zwischen H_2O, PbI_2 und KI, nämlich das Gleichgewicht des Systemes B. Dieses ist ebenso aus den Kurven B_1 und B_2 der Fig. 1 bekannt.

Sämtliche Werte für die Zusammensetzungen der Lösungen sind in Fig. 2 dargestellt. Darin ist der KI-Gehalt der Lösung (berechnet als Mol. K_2I_2 gelöst in 1000 Mol. H_2O) als Abscisse, der PbI_2-Gehalt (ebenso als Mol. PbI_2 gelöst in 1000 Mol. H_2O) als Ordinate genommen.

Wir erhalten also die Isotherme für 165°. Diese besteht aus drei Kurven: I, II und III, welche mit den unten angegebenen Gleichgewichten übereinstimmen. Fig. 2 giebt also für 165° alle möglichen Zusammensetzungen der aus den Körpern H_2O, PbI_2 und KI be-

stehenden Lösungen an, welche beim eigenen Dampfdrucke in Gleichgewicht stehen mit *KI*, Doppelsalz oder PbI_2; während die beiden Punkte *a* und *b* die Lösungen angeben, welche mit Doppelsalz und mit jeder seiner Komponenten ein Gleichgewicht ergeben.



Figur 2.

Bewegen wir uns jetzt die Isotherme entlang, indem wir bei dem Punkte *e* anfangen. In diesem Punkte haben wir ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht, nämlich zwei Körper, H_2O und *KI*, und drei Phasen, nämlich festes *KI*, Lösung und H_2O Dampf. Fügen wir jetzt, während die Temperatur unverändert bleibt, PbI_2 hinzu, so bewegen wir uns die Isotherme entlang, welche Punkte des durch *I* angegebenen unvollständigen heterogenen Gleichgewichts darstellt.

Wenn wir bei dem Punkte *b* anlangen, ändert sich die Sache aufs neue, es tritt nämlich ein fester Körper auf: das Doppelsalz. Wir haben also in dem Punkte *b* wiederum ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht; die Zahl der Komponenten hat sich nicht geändert, es ist aber eine Phase dazu gekommen, wodurch das unvollständige heterogene Gleichgewicht in ein vollständiges übergegangen ist. Fügen wir jetzt noch mehr PbI_2 hinzu, so bleiben wir in dem Punkte *b* stehen, denn das hinzugefügte PbI_2 wandelt sich mit dem vorhandenen festen *KI* in Doppelsalz um. Wenn aber alles *KI* verschwunden, also mit PbI_2 in Doppelsalz umgewandelt ist, bewegen wir uns bei fortgesetzter Zufügung von PbI_2 weiter die Isotherme entlang, jedoch jetzt im Teile II. Wir kommen also wiederum zu einem System mit unvollständigem heterogenem Gleichgewicht; die Phasen haben sich aber geändert; statt des festen *KI* ist jetzt das Doppelsalz vorhanden. Der Punkt *c* stellt die reine Löslichkeit dar.

Bei fortgesetzter Hinzufügung von PbI_2 langen wir endlich bei dem Punkte *a* an, der aufs neue ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht darstellt, denn hier tritt noch eine neue Phase auf, nämlich PbI_2, und man hat also wieder vier Phasen zusammen. Jetzt können wir die Isotherme nicht weiter verfolgen durch Zufügen von PbI_2. Wenn wir nun auf der *OY*-(also PbI_2-)Achse in dem Punkte *d* anfangen, so haben wir da ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht;

die Komponenten sind H_2O und PbI_2, die Phasen: Dampf, Lösung und PbI_2. Eine Hinzufügung von KI wird uns jetzt die Isotherme entlang nach dem Punkte *a* führen, wo das PbI_2 in Doppelsalz umgesetzt wird, und weiter nach *b*, wo neben dem Doppelsalze auch KI auftritt.

Wir haben also auf der Isotherme:

I drei Kurven unvollständigen heterogenen Gleichgewichts mit 3 Phasen;

II zwei Punkte (*d* und *e*) vollständigen heterogenen Gleichgewichts zwischen 2 Körpern in 3 Phasen;

III zwei Punkte (*a* und *b*) vollständigen heterogenen Gleichgewichts, wobei 3 Körper in 4 Phasen auftreten.

Wir könnten ebenso die Isothermen für andere Temperaturen bestimmen; aus Fig. 1 kann man die Punkte *a* und *b* für Fig. 2 bei den verschiedenen Temperaturen entnehmen; die Punkte *e* sind aus den Angaben von Étard bekannt; die Punkte *d* liegen alle dem Punkte *O* sehr nahe. Im allgemeinen werden diese Isothermen derjenigen von 165° ähnlich sein. Nehmen wir jetzt noch eine Achse *OZ* an für die Temperaturen und konstruieren wir alle diese Isothermen im Raum, so entsteht Fig. 3. Die Kurve *E* ist die Löslichkeitskurve für KI; die Kurve *D* ist Löslichkeitskurve für PbI_2. Kurve *B* gilt für die Lösungen gesättigt mit Doppelsalz und KI; die Kurve *A* für diejenigen gesättigt mit Doppelsalz und PbI_2. Wie man sieht, entsprechen diese Kurven *A*, *B*, *E* und *D* den Punkten *a*, *b*, *e* und *d* von Fig. 2 für die ganze Reihe von Isothermen. Die Kurve *A* entspricht weiter den beiden Kurven A_1 und A_2, die Kurve *B* den beiden Kurven B_1 und B_2 von Fig. 1[1]).

Die Kurven *A, B, E, D* stellen die Lösungen vor bei vollkommenem heterogenem Gleichgewicht, entweder von 2 Stoffen in 3 Phasen (*E, D*) oder von 3 Stoffen in 4 Phasen (*A, B*). Zwischen ihnen liegen die drei Flächen *I, II* und *III*, welche den Kurven *I, II* und *III* von Fig. 2 entsprechen und die unvollständigen heterogenen Gleichgewichte umfassen, zwischen den 3 Stoffen H_2O, KI, PbI_2 in 3 Phasen. Auf der Fläche *II*, wo wir die Phasen: H_2O Dampf, Lösung und Doppelsalz haben, liegt also auch die Kurve *C*, welche die Löslichkeit des Doppelsalzes für sich angiebt (korrespondierend mit der Kurve *C* von

[1]) In der Fig. 3 ist die Steigerung der Löslichkeitskurve des Jodbleis der Deutlichkeit halber etwas zu gross genommen. Für den Unterricht im hiesigen Laboratorium hat Prof. van Bemmelen ein Modell in Holz anfertigen lassen, wovon Fig. 3 eine Abbildung darstellt.

Fig. 1). Diese Kurve fängt an auf der Kurve *A* bei der Temperatur 144° und endigt in der Kurve *B* bei der Temperatur 203°. Diese Kurve muss natürlich auch in einer Fläche liegen, welche den rechten Winkel zwischen den Koordinaten-Flächen *OX* und *OY* halbiert.

Für weitere Ableitungen können wir aber eben so gut die Projektion auf der Fläche *XOY* wählen, wodurch wir die verschiedenen Isothermen

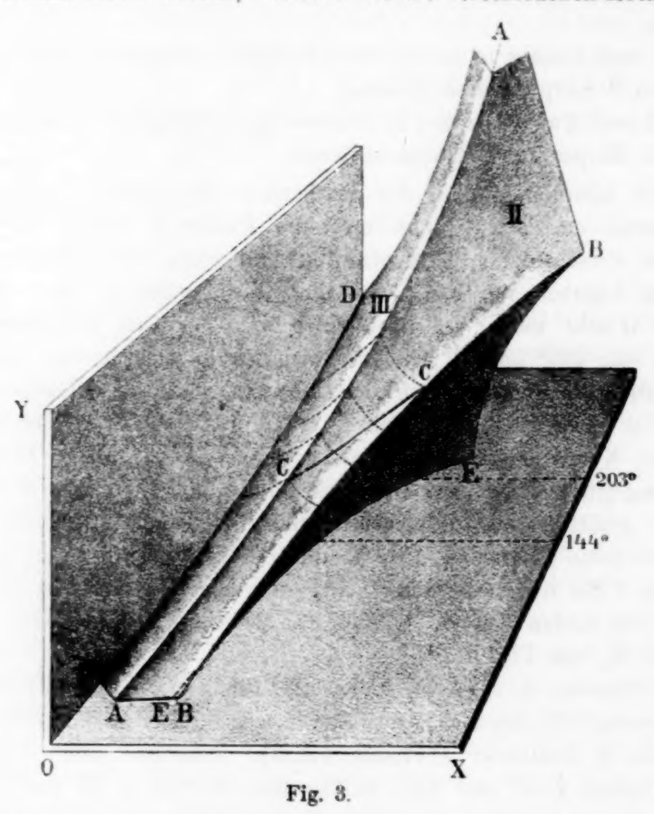


Fig. 3.

von Fig. 2 in einer Fläche erhalten. So bekommt man die Kurven *A* und *B* von Fig. 4 als die Projektionen der Kurven *A* und *B* der Fig. 3 auf die Fläche *XOY*. Ziehen wir nun die Linie *OP*, welche den Winkel zwischen den Koordinatenachsen *OX* und *OY* halbiert, so schneidet diese Linie die Kurven *A* und *B* in den Punkten *a* und *b*, und *ab* ist also die Projektion der Kurve *C*. Unterhalb der Isotherme, welche durch den Punkt *a* geht, nämlich die Isotherme von 144°, befinden die Kurven *A* und *B* sich beide an der *X*-Seite der Linie *OP*. Zwischen den Isothermen von 144° und 203°, welche letztere durch

den Punkt *b* geht, befinden sich die Kurven *A* und *B* an verschiedenen Seiten der Linie *OP*. Oberhalb der Isotherme von 203° befinden sie sich aufs neue an derselben Seite der Linie *OP*, jetzt aber an der Seite der *Y*-Achse.

Ebenso, wie es schon für Fig. 1 geschehen ist, kann man die nämlichen Folgerungen über das Verhalten des Doppelsalzes aus Fig. 4

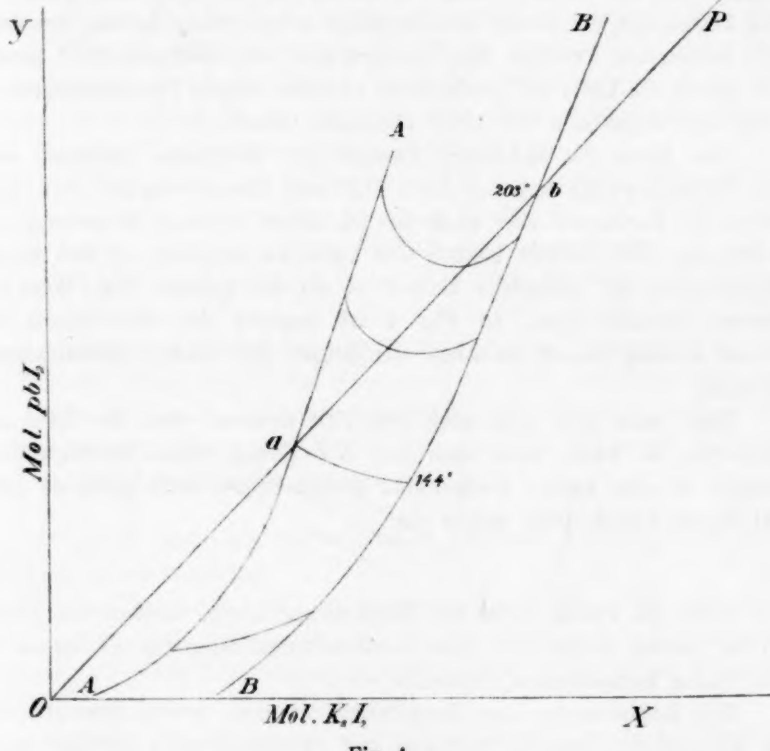


Fig. 4.

ableiten. Viel besser aber als Fig. 1 setzt Fig. 4 uns in den Stand, den Verlauf der Kurve *C*, welche die reine Löslichkeit des Doppelsalzes angiebt, recht zu deuten.

Die Löslichkeitskurve *C* befindet sich in Fig. 1 ganz zwischen den Kurven A_2 und B_2; der *KI*-Gehalt ist also grösser als der des Systems *A* und kleiner als der des Systems *B*. Die Kurve *C* liegt aber grösstenteils niedriger als die Kurven A_1 und B_1, so dass der PbI_2-Gehalt der Lösung von reinem Doppelsalz kleiner ist, als wenn noch PbI_2 oder *KI* als feste Phasen dabei anwesend wären.

Dass dieses letztere möglich ist, geht nun deutlich hervor aus Fig. 4. Die Linie OP schneidet die Isothermen, die Schnittpunkte sind Punkte, worin die Lösung ebensoviel Mol. PbI_2 wie K_2I_2 enthält. Der mittelste Zweig der Isotherme zwischen den Kurven A und B giebt die Zusammensetzungen der Lösung, die mit Doppelsalz allein im Gleichgewicht ist. Wo dieser Zweig durch die Linie OP geschnitten wird, enthält also die Lösung ebensoviel Mol. PbI_2 wie K_2I_2 und kann also das Doppelsalz bei dieser Konzentration neben reiner Lösung bestehen. Die Isothermen zwischen den Temperaturen von 144° und 203° werden alle durch die Linie OP geschnitten; zwischen diesen Temperaturgrenzen kann das Doppelsalz also reine Lösungen liefern.

Die Form des mittelsten Zweiges der Isotherme bestimmt aber den Schneidepunkt mit der Linie OP, und hieraus ergiebt sich, dass, wenn die Isotherme eine nach der X-Achse konvexe Krümmung anweist, der PbI_2-Gehalt kleiner sein kann als derjenige an den beiden Endpunkten und jedenfalls kleiner ist als der grösste PbI_2-Wert der beiden Grenzlösungen. In Fig. 4 ist dagegen der KI-Gehalt der reinen Lösung immer zwischen denjenigen der beiden Grenzlösungen gelegen.

Man kann sich auch noch den Fall denken, dass der Lauf der Isotherme so wäre, dass auch der KI-Gehalt nicht zwischen denjenigen an den beiden Endpunkten gelegen wäre, doch gehe ich jetzt auf diesen Punkt nicht weiter ein.

Noch ein Punkt bleibt zur Besprechung übrig, nämlich die Frage, ob bei diesem Doppelsalze eine Umwandlungstemperatur (Trennung in die beiden Komponenten) bestehen wird.

Die Komponenten des Doppelsalzes können, soweit bekannt, nur im wasserfreien Zustande bestehen; und da also dieses Doppelsalz mehr Wasser enthält als seine Komponenten, würde man nach Analogie des Verhaltens der bis jetzt studierten Doppelsalzumwandlungen erwarten, dass das Doppelsalz unterhalb und seine beiden Komponenten oberhalb der Umwandlungstemperatur neben Lösung bestehen könnten.

Die gleiche Temperatur wäre also zu erwarten beim Verfolgen der Löslichkeit der Systeme A und B bei noch höheren Temperaturen, als wobei bis jetzt die Zusammensetzungen der Lösungen bestimmt wurden. Bei dieser Umwandlungstemperatur müssten dann die beiden Kurven A und B (Fig. 3 und 4) einander begegnen, so dass in Fig. 3 oberhalb solcher Temperatur die Fläche II verschwindet und die beiden Flächen

I und III einander in der neuen Kurve für die gleichzeitige Löslichkeit der beiden Komponenten begegnen.

Nun besteht gar keine Aussicht, dass die Kurven *A* und *B* (Fig. 3 und 4) bei weiterer Temperaturerhöhung einander begegnen werden. Die einzige Erscheinung, die bei fortgesetzter Temperatursteigerung sich noch erwarten lässt (siehe oben), ist die Dehydratation des Doppelsalzes. Diese wird begleitet sein von Richtungsänderungen der beiden Kurven *A* und *B*. Da aber das wasserfreie Doppelsalz ausserhalb der Lösung durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten dargestellt werden kann, scheint es, dass es bis zu den höchst möglichen Temperaturen existenzfähig bleibt und also auch dieses Doppelsalz niemals eine Trennung in die beiden Komponenten erleidet.

Eine Begegnung der Kurven *A* und *B* bei weiterer Temperaturerniedrigung wäre nur denkbar, wenn z. B. das *KI* als Hydrat auftreten könnte. Da ein solches Hydrat nicht aufgefunden ist, sogar beim Verfolgen der Löslichkeit dieses Stoffes bis zu seinem kryohydratischen Punkte (— 22° nach Guthrie), wird in der Richtung der niedrigen Temperaturen eine Begegnung der Kurven *A* und *B* ebensowenig wie bei höheren Temperaturen auftreten, sondern diese beiden Kurven und die Fläche II (Fig. 3) für die zwischenliegenden Lösungen nicht weiter verfolgt werden können als bis zu den Punkten, wo durch Auftreten von Eis jede Lösung völlig erstarrt.

Übersehen wir jetzt die erhaltenen Resultate, so lassen sich diese wie folgt zusammenstellen:

1. Das Verhalten des Doppelsalzes aus Jodblei und Jodkalium hat aufs neue sich übereinstimmend mit den Gibbsschen Phasenregeln erwiesen und mit den daraus für Doppelsalze durch Herrn Bakhuis Roozeboom abgeleiteten Folgerungen.

2. Dieses Doppelsalz, dessen Wassergehalt auf $2^1/_2$ Mol. festgestellt wurde, bietet das erste Beispiel eines Doppelsalzes, das in einem bestimmten Temperaturintervall ohne Zersetzung löslich ist.

3. Es besteht höchst wahrscheinlich für dieses Doppelsalz keine Temperatur, wobei es sich neben Lösung in seine Komponenten umwandelt.

4. Es wurde eine neue graphische Darstellung der Zusammensetzung der Lösung gegeben, welche äusserst geeignet ist, das Verhalten des Doppelsalze zur Anschauung zu bringen.

Leiden, 9. Nov. 1891. Anorgan. chem. Laboratorium der Universität.

Bemerkung zu meiner Arbeit in Heft 5 Band VIII dieser Zeitschrift.

Von

Ad. Blümcke.

Am Schlusse meiner letzten Arbeit leitete ich für den Fall vollkommener Mischbarkeit zweier Stoffe die beiden bekannten Näherungsformeln

$$x = \frac{p_2 - p}{p_2} \quad \text{und} \quad x = (t - t_0) \text{ konst.}$$

ab.

Ich möchte nun dazu noch einiges nachholen. Sind O, v_2, p_2 die Koordinaten des Punktes b (Fig. 3, S. 557) d. h. des Schnittpunktes der empirischen und theoretischen Isotherme des zweiten Stoffs in der Ebene $x = 0$; x_0, v_0, p_2 diejenigen des Punktes h, d. h. des Punktes, in welchem die Kurve vollendeter Verflüssigung die Ebene $p = p_2$ schneidet, so kann die Gleichung des Konoïds $chbd$ in folgender Form geschrieben werden:

$$x - v\left\{\frac{\theta(pt) - \theta(p_1 t_0)}{\theta(p_2 t_0) - \theta(p_1 t_0)} \frac{x_0}{v_0 - v_2} + (f[pt] - f[p_1 t_1])(\varphi[pt] - \varphi[p_2 t_2])\right\}$$
$$- \frac{\chi(pt) - \chi(p_2 t_0)}{\chi(p_1 t_0) - \chi(p_2 t_0)} + \frac{\theta(pt) - \theta(p_1 t_0)}{\theta(p_2 t_0) - \theta(p_1 t_0)} \cdot \frac{v_2 x_0}{v_0 - v_2} = 0.$$

Für $t = t_0$ und $p = p_1$ ist $x = 1$; für $t = t_0$, $p = p_2$ und $v = v_0$ ist $x = 0$. Ferner sehen wir, dass für $x_0 = 0$ die Gleichung übergeht in die früher Band VIII, Seite 564 mitgeteilte.

Da die Konoïde $eibf$ und $gkdh$ in Fig. 6 Seite 563 bei entsprechender Bedeutung der Grössen x_0 v_0 p_2 v_2 p_1 t_0 Gleichungen von genau derselben Form besitzen, so genügt es, den ersten Fall allein zu behandeln; die abgeleiteten Formeln gelten dann, selbstredend richtig gedeutet, auch für die beiden übrigen.

Ich will hier übrigens noch einmal ausdrücklich bemerken, dass meine Betrachtungen bezüglich des festen Aggregatzustandes sich nur auf solche Stoffe erstrecken, die sich wie das Wasser verhalten, also bei konstant gehaltener Temperatur durch Druck ein kleineres Volumen an-

nehmen und dabei vom festen in den flüssigen Zustand übergeführt werden können.

Betrachten wir nun die in der Nähe der Ebene $x=1$ gelegenen Teile des Konoïds und nennen den Anteil $(1-x)$ des zweiten Stoffs in der Mischung x_0^*, so dass also $1-x=x^*$ und auch $1-x_0=x_0^*$. Alsdann geht die Gleichung der Schnittkurven des Konoïds mit der Ebene $v=0$ über in

$$1-x^*-\frac{\chi(pt)-\chi(p_2 t_0)}{\chi(p_1 t_0)-\chi(p_2 t_0)}+\frac{\theta(pt)-\theta(p_1 t_0)}{\theta(p_2 t_0)-\theta(p_1 t_0)}\cdot v_2\frac{1-x_0^*}{v_0-v_2}=0.$$

Da nun v_0 gleich Null gesetzt werden kann, so kann für $t=t_0$ letztere Gleichung, wenn χ und θ nach Potenzen von $p-p_2$ resp. $p-p_1$ entwickelt werden und wir uns mit der ersten Annäherung begnügen, folgendermassen geschrieben werden:

$$1-x^*-\frac{p-p_2}{p_1-p_2}-\frac{p-p_1}{p_2-p_1}(1-x_0^*)=0,$$

woraus schliesslich folgt:

(1) $$x^*=x_0^*\frac{p-p_1}{p_2-p_1};$$

für den Fall vollständiger Mischbarkeit ist $x_0^*=1$ und die Formel geht über in

(1a) $$x^*=\frac{p-p_1}{p_2-p_1}.$$

Setzen wir nun in der Gleichung der Schnittkurve $p=p_1$ und entwickeln nach Potenzen von $t-t_0$, so erhalten wir bei erster Annäherung

$$1-x^*-\frac{\chi(p_1 t_0)-\chi(p_2 t_0)+(t-t_0)\left(\frac{\partial\chi}{\partial t}\right)_{t=t_0}}{\chi(p_1 t_0)-\chi(p_2 t_0)}$$
$$-\frac{(t-t_0)\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)_{t=t_0}}{\theta(p_2 t_0)-\theta(p_1 t_0)}(1-x_0^*)=0,$$

woraus folgt

(2) $$x^*=(t-t_0)\text{ konst.}$$

Für $x_0^*=1$, also für den Fall vollständiger Mischbarkeit, erhalten wir eine von dieser nur durch den absoluten Wert und eventuell durch das Vorzeichen verschiedene Formel. Während also die Temperaturänderungsformel (2) sowohl für den Fall vollkommener, als auch für denjenigen unvollkommener Mischbarkeit das gleiche Aussehen hat, ist das nicht mehr so bei den Formeln für die Druckänderung. Wir können bei Betrachtung von Punkten des Konoïds in der Nähe der

Ebene $x = 1$ weder bei vollkommener noch bei unvollkommener Mischbarkeit der Stoffe den Druck p_1 gleich Null setzen, weil ja dann auch p verschwindend klein sein müsste.

Wenn nun die Formeln

$$x = \frac{p_2 - p}{p_2} \text{ und } x = (t - t_0) \text{ konst. oder } x^* = (t - t_0) \text{ konst.,}$$

angewendet sowohl für den Übergang aus dem gasförmigen oder festen Zustand in den flüssigen, als auch für den Übergang aus dem gasförmigen Zustand in den festen zu verschiedentlichen bequemen und sehr üblich gewordenen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung Verwendung gefunden haben, so wird das bei den Formeln

$$x^* = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1} \text{ oder } x^* = \frac{p - p_1}{p_2 - p_1}$$

nicht so einfach angehen, da sie Kenntnis darüber voraussetzen, bis zu welchem Grade die Stoffe beim Verflüssigungs- bezw. Verfestigungsdruck des am schwersten zu verflüssigenden bezw. zu verfestigenden Stoffs vollkommen mischbar sind, sowie über diese Drucke selbst. Und diese Daten werden in den meisten Fällen nicht bekannt sein.

Nürnberg, Kreisrealschule. 1891.

Die Berechnung des Molekularvolumens.

Von

G. Hinrichs.

Die Bestimmung der Dichte, oder des entsprechenden Molekularvolumens der Verbindungen, ist von fast ebenso grosser Bedeutung als diejenige der Zustandsänderungen. Zu diesem Zweck gebrauche ich zwei Methoden, deren Endresultat gleich ist.

Statische Methode. „Die normalen Paraffine bilden ein geradliniges Prisma, bestehend aus n identischen Gliedern oder Knoten CH_2 und endend jederseits in einem einzigen Wasserstoffatom.“ (Siehe **8**, 678.) Sei k das Volumen eines jeden dieser identischen CH_2 und sei h dasjenige des endstehenden Wasserstoffatoms; alsdann wird das Molekularvolumen v_n des normalen Paraffins $C_n H_{2n+2}$ augenscheinlich dargestellt durch

$$v_n = k . n + 2 . h. \qquad (20)$$

Je zwei Paraffinatome, welche eine ununterbrochene gerade Linie bilden, üben eine gegenseitige Anziehung aufeinander aus, wodurch eine Verminderung von h hervorgebracht wird, deren grösster Betrag einem bestimmten Werte $n = \nu$ entspricht, für welchen $h = h'$ ist. Für $n < \nu$ wird h grösser sein, da die Anziehung geringer ist; setzen wir $h = h' + k'(\nu - n)$. Da jedoch die Beobachtungen für niedere Glieder der Reihe bei Temperaturen gemacht wurden, die sehr hoch liegen im Vergleich zu den entsprechenden Schmelzpunkten, so finde ich, dass eine Wiederholung des Faktors $\nu - n$ diesen Thatsachen gerecht wird. Also haben wir

$$v_n = k . n + 2(h' + \varepsilon), \qquad (21)$$

wo

$$\varepsilon = k'(\nu - n)^2 \qquad (22)$$

und

$$n \overline{\overline{<}} \nu.$$

Die beigefügte Tabelle giebt die beobachteten und die nach dieser Formel berechneten Werte, indem die Konstanten sind:

$$k = 17{\cdot}8 \qquad h' = 3{\cdot}45 \qquad k' = 0{\cdot}1 \qquad \nu = 15.$$

*) n	Beobachtet		Berechnet	
	s	v_n	v_n	d_n
5	0·626	115·0	115·9	+ 0·9
7	0·697	143·7	144·3	+ 0·8
9	0·733	174·6	174·3	— 0·3
11	0·756	206·4	205·9	— 0·5
13	0·769	239·4	239·1	— 0·3
15	0·774	273·8	273·9	+ 0·1
17	0·776	309·3	309·5	+ 0·2
19	0·777	344·9	345·1	+ 0·2
21	0·778	380·5	380·7	+ 0·2
23	0·778	416·5	416·3	— 0·2
Summe der Abweichungen + 1·1 für n ungerade.				
6	0·663	129·7	129·9	+ 0·2
8	0·718	158·7	159·1	+ 0·4
10	0·746	190·4	189·9	— 0·5
12	0·764	222·5	222·3	— 0·2
14	0·772	256·5	256·3	— 0·2
16	0·775	291·6	291·7	+ 0·1
18	0·776	327·3	327·3	0·0
20	0·777	362·9	362·9	0·0
22	0·778	398·5	398·5	0·0
24	0·778	434·4	434·1	— 0·3
Summe der Abweichungen — 0·5 für n gerade.				
27	0·779	487·8	487·5	— 0·3
31	0·780	559·1	558·7	— 0·4
35	0·781	629·9	629·9	0·0
32	0·781	576·2	576·5	+ 0·3

Die Übereinstimmung ist befriedigend, und systematische Abweichungen scheinen nicht vorhanden zu sein. Eine gründlichere Untersuchung überzeugt uns jedoch, dass die Molekularvolume der geraden n diejenigen mit ungeraden n um die hinreichend beträchtliche Grösse von 0·16 durchschnittlich übertreffen. Diese sehr bedeutsame Thatsache (siehe **8**, 231 u. 678) wird in einer nachfolgenden Note über die Schmelzpunkte betrachtet werden.

Dynamische Methode. „Die Moleküle der Flüssigkeiten drehen sich um ihre natürliche Axe, deren Trägheitsmoment ein Minimum ist." (Comptes Rendus **76**, 1360. 1873.) Also wird es genügen, die Atom-

*) Von $n=16$ bis Ende: F. Kraffts Resultate, wie oben S. 232; von $n=5$ bis $n=10$: Richter, org. Chemie, 5. Aufl., S. 53—55, 1888; von $n=11$ bis $n=15$: die Werte von Krafft (beim Schmelzpunkte) mittelst graphischer Methode reduziert. Für $n=10$: Beobachtung bei 17°, aber Krafft für $n=11$ am Schmelzpunkte — 26°, also 43° niedriger. Das spezifische Gewicht s, Abweichung d = Berechnung — Beobachtung.

länge und den kreisförmigen Durchschnitt seines Rotationscylinders für jene Axe zu bestimmen, um das Molekularvolumen zu erhalten (selbiger Band, S. 1410).

Als sehr einfaches Beispiel nehmen wir die Ester

$$C_n H_{2n} O_2 = C_p H_{2p+1}, \ C_q H_{2q-1} O_2,$$

also die Äther der Fettsäuren. Für sämtliche normale Verbindungen dieser Art ist der obige Querschnitt genau gleich, bestimmt durch die Stellung der Sauerstoffatome. Es wird also nur nötig sein, ihre Länge zu bestimmen, um das Molekularvolumen zu haben.

Aber die Länge dieser Atome ist augenscheinlich $n = p + q$, vergrössert um den Betrag $2h$, dem Wasserstoffendatom entsprechend. Indem die Sauerstoffatome mehr oder weniger weit von den Enden des Atomes entfernt sind, ist die Gesamtform der wägbaren Atome[1]) spindelförmig, und folglich muss h sehr klein sein. Die Beobachtungen zeigen, dass diese Grösse vernachlässigt werden kann, ausgenommen für $n < 7$, wenn man dieselbe der $7 - n$ proportional setzen kann, aus Gründen, die unter der ersten Methode angegeben wurden.

Das Molekularvolumen der Ester wird also sein, für $p + q = n$,

$$v_n = 24{\cdot}6\, n + 2 \cdot \varepsilon \qquad (23)$$

wo

$$\varepsilon = 1{\cdot}25\,(7 - n) \qquad (24)$$

Die Werte dieser Konstanten wurden bestimmt durch die Beobachtungen der 60 normalen Ester (bis $n = 12$), welche zusammengestellt sind in Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie, Bd. I, 2. Aufl., S. 377.

Es müssen kleine Schwankungen in den Molekularvolumen isomerer Ester vorhanden sein, abhängig von p und q, je nachdem diese beide gerade (Minima) oder ungerade (Maxima) sind oder einer ungerade und der andere gerade (Volumen zwischen Minimum und Maximum). Um diese Vorherbestimmungen der Atommechanik zu bestätigen, müssen aber noch neue Experimentaluntersuchungen mit der grössten Sorgfalt gemacht werden, wozu ein Material von möglichster Reinheit und bestimmter Zusammensetzung nötig sein wird.

Theoretische Bestimmung der Hauptkonstante. Das Molekularvolumen von CH_2 der Paraffine muss demjenigen von OH_2 gleich sein, welches laut Definition 18 beträgt. Der oben gefundene Wert ist 17·8.

---

[1]) Das Atobar, § 122, S. 17 meiner Atommechanik 1867.

Da die Einheit der Entfernung der Kohlenstoffatome im Molekül sich gleich bleibt, sind die Werte nach beiden Methoden in gleicher Einheit ausgedrückt. Folglich ist der Querschnitt der Ester 24·6 (Gleichung 23), wenn derjenige der Paraffine 17·8 beträgt (Gleichung 21). Der Querschnitt des Umdrehungscylinders der Ester verhält sich also zu demjenigen der Paraffine wie drei zu zwei. Die Bedeutung dieser Thatsache wird anderweitig betrachtet werden.

Referate.

1. **Über die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali und die Erkennung der Neutralität des Wassers** von F. Mylius und F. Förster (Ber. **24**, 1482—1498. 1891). Zur Bestimmung des von Glas an Wasser abgegebenen Alkalis benutzten die Verfasser eine ätherische Lösung von Jodeosin (Erythrosin). Dieselbe ist schwach gelblich gefärbt und giebt beim Schütteln mit alkalihaltigem Wasser den Farbstoff unter Rotfärbung an das Wasser ab. Setzt man dann Säure zu, so wird, sowie Neutralisation eingetreten ist, die wässerige Flüssigkeit farblos, und das Erythrosin geht wieder in den Äther über. Man kann auf diese Weise leicht mit 0·001-normalen Lösungen arbeiten. Auch Salze von Schwermetallen, wie Zinksulfat, lassen sich so auf Neutralität prüfen. Schwächere Säuren, als Schwefelsäure, lassen sich nicht titrieren.

Eosin wird von Wasser allein mit derselben Rosafärbung gelöst, wie seine Salze, nur ist die Färbung schwächer. Auf Zusatz von wenig Salzsäure wird die Färbung schwächer, mehr Salzsäure fällt den Farbstoff. Die Verfasser deuten in einer Anmerkung an, dass diese Erscheinung aus der Dissociationstheorie erklärt werden könnte. In der That liegt die Sache so, dass das Eosin eine ziemlich starke Säure ist, deren Ionen rot sind. In den verdünnten Lösungen der Salze ist das gesamte Eosin als Ion enthalten, in der wässerigen Lösung der freien Säure nur ein Teil, und der Zusatz der Salzsäure drückt nach bekannten Gesetzen die Dissociation herab und entfärbt die Lösung. Es lässt sich mit Sicherheit voraussagen, dass schwache Säuren, wie Essigsäure, keine merkliche Wirkung auf die wässerige Lösung des Eosins haben werden.

Weiter teilen die Verfasser Einzelheiten über die Anwendung ihrer Methode in gegebenen Fällen mit; insbesondere die Ausbildung derselben als kolorimetrisches Verfahren bei sehr geringen Mengen Alkali. Bezüglich dieser mehr praktischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. *W. O.*

---

2. **Bemerkungen über die mechanischen Wirkungen von Wechselströmen** von J. Borgmann (Journ. russ. Ges. **2**, 223—229. 1890). Der Verfasser befestigte über einer Drahtrolle, durch die Wechselströme flossen, Metallscheiben an einem Wagebalken und bestimmte die Abnahme des Gewichtes der Scheiben bei Variation verschiedener Umstände. Die Abstossung ist proportional der Intensität der Wechselströme. Die Abstossung wächst mit dem Durchmesser der Dicke der Scheiben und bei Einfügung eines Eisenkernes in die Rolle, und nimmt ab mit Vergrösserungen des Abstandes der Scheiben von der Rolle. Wächst die Anzahl der Stromeswechsel, so nimmt die Abstossung ab, aber langsamer, als wenn die Anzahl der Wechsel der Abstossung proportional wäre.

Platten aus verschiedenen Metallen ergaben Abstossungen, die mit der Leitfähigkeit in derselben Ordnung abnehmen, den Leitfähigkeiten aber nicht proportional sind.

Die Abstossung bei gleicher Stromstärke ergiebt für Scheiben aus:

		spez. Widerstand
Kupfer	1·119	0·0185
Zink	0·994	0·06
Messing	0·821	0·75
Blei	0·133	0·22

G. Tammann.

---

3. **Verbesserung der Sprengelschen Luftpumpe** von J. F. Usagin (J. russ. Ges. **2**, 229—232. 1890). Die Sprengelschen Pumpen mit geraden Röhren wirken sehr langsam. Zur Beschleunigung der Evakuation hat Crookes 3 und 5 Pumpen verbunden; dadurch ward aber der Apparat zerbrechlich. Diese Übelstände hat der Verfasser bei seiner Konstruktion durch Einschaltung einer zickzackförmig gebogenen Röhre vermieden. Das aus dem Quecksilberreservoir tropfende Quecksilber bildet zuerst einen Tropfen am Boden eines weiteren Rohres, an dessen Boden seitlich das Zickzackrohr (Länge 70 cm) geschmolzen ist; unten geht das Zickzackrohr in ein gerades 75 cm langes Rohr über. Zickzack und gerades Rohr haben gleiches Lumen, das bis 2·5 cm steigen darf. *Tammann.*

---

4. **Über die Geschwindigkeit der Zersetzung von Strontiumbromat beim Erhitzen und die Verdrängung von Brom durch Sauerstoff** von A. Potilitzin (J. russ. Ges. **1**, 454—469. 1890). Das Salz $Sr(BrO_3)_2H_2O$ giebt bei 120° sein Wasser vollständig ab. Die Zersetzung des wasserfreien Salzes beginnt bei 240° und vollzieht sich ohne Änderung des Aggregatzustandes, indem Sauerstoff und Brom entweichen und Strontiumchlorid und -oxyd restieren. Bei Beginn der Reaktion ist die Geschwindigkeit der Zersetzung gering und wächst langsam bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. In einigen Fällen wurden, ähnlich wie bei Baryumbromat, zwei, aber wenig deutlich ausgebildete Maxima beobachtet. Mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit des Zerfalles. Im Verlauf von 10 Minuten verlor das Salz im Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit an Gewicht bei

251°	265°	271°	287°
1·5%	6·2%	12%	21·5%.

Je höher die Temperatur liegt, bei der sich die Zersetzung vollzieht, um so weniger Brom verliert das Salz. Der Verlust an Brom während der ganzen Dauer der Reaktion betrug in Prozenten der gesamten Brommenge bei

251°	265°	271°	287°
18·8%	9·10%	1·85%	1·75%

Im Gegensatz zu Spring und Prost (Bull. de la Soc. Chim. 340. 1889), welche als primäre Reaktion bei der Zersetzung der Chlorate und Bromate die Spaltung in Metalloxyd und Säureanhydrid annehmen, nimmt der Verfasser, um das nie fehlende Auftreten von freiem Halogen zu verstehen, folgende Reaktion an:

$$Sr(BrO_3)_2 = SrBr_2 + 3O_2$$

$$2Sr(BrO_3)_2 = 2SrO + 2Br_2 + 5O_2$$

und $SrBr_2 + O = SrO + Br_2$. *Tammann.*

---

5. **Über die Brechung und die Geschwindigkeit des Schalles in lockeren Stoffen** von N. Hesehus (J. russ. Ges. 2, 233—258. 1890). Der Verfasser leitet aus seinen Versuchen über die Schallgeschwindigkeit in Ebonitspänen folgende empirische Formel ab. Bedeuten λ die Wellenlänge, δ das spezifische Gewicht der lockeren Masse, v_0 die Geschwindigkeit in der Luft und a eine von der Natur der lockeren Substanz abhängige Konstante (im speziellen Falle ist $a = 0{\cdot}022$), so ergiebt sich die Schallgeschwindigkeit (v) in verschiedenen stark gepressten Mitteln

$$v = v_0 (1 - \delta)^{a \lambda \delta - 0.75}.$$

Tammann.

---

6. **Zur Kenntnis der Isomeren des Monobromanilins** von A. Nemirowsky (J. russ. Ges. 1, 482—488. 1890). Der Verfasser bestimmte die Neutralisationswärmen von *o*-, *p*- und *m*-Monobromanilin mit der äquivalenten und der doppelten Menge von Salzsäure (1). Die Lösungswärme der festen Basen in der doppeltäquivalenten Menge von Salzsäure (2), die Lösungswärme der chlorwasserstoffsauren Salze und die Bildungswärme der festen Salze aus festen Basen und gasförmiger Salzsäure (3)

Bromanilin	1	2	3
Ortho	+ 68·27 *K*	+ 19·31 *K*	+ 234 *K*
Para	+ 76·58 „	+ 27·63 „	+ 239 „
Meta	+ 76·78 „	+ 19·58 „	+ 227 „

Die Neutralisations- und Bildungswärmen liegen zwischen denen des Anilins und denen der Monochloraniline, die von Luginin (Ann. chim. phys. (5) **17**, 250) bestimmt wurden. *Tammann.*

---

7. **Über die Wirkung des Silberoxyds auf Magnesiumnitrat** von A. Kormilitzin (J. russ. Ges. 1, 488—492. 1890). Der Verfasser liess frischgefälltes ausgewaschenes Silberoxyd auf verschiedene konzentrierte Lösungen von Magnesiumnitrat wirken, und bestimmte die in Lösung gegangene Silbermenge nebst der ausgefällten Menge von Magnesiumoxyd. Nach 14 Tagen war, trotzdem grosse Mengen von Silberoxyd verwandt wurden, kein Gleichgewichtszustand eingetreten. Eine Lösung, enthaltend ein Gramm-Äquivalent Magnesiumnitrat im Liter, wurde mit der äquivalenten Lösung von Silberoxyd zusammengebracht und häufig geschüttelt. Nach einem Tage war 0·41%, nach 2 Tagen 0·47% und nach 14 Tagen 0·67% Magnesiumoxyd durch Silberoxyd ersetzt. Je verdünnter die Lösung, um so schneller und wahrscheinlich auch um so weiter schreitet die Reaktion fort.

Tammann.

---

8. **Bemerkung über die spezifische Wärme der Kohlensäure bei hohen Temperaturen** von N. Kurnakow (J. russ. Ges. 1, 493—495. 1890). Aus den Daten von Mallard und Le Chatelier, Berthelot und Vieille über die scheinbare spezifische Wärme der Kohlensäure berechnet der Verfasser unter Zuhilfenahme der Angaben von Le Chatelier über den Dissociationsgrad der Kohlensäure die wahre spezifische Wärme (c), d. h. die scheinbar spezifische Wärme minus der zur Dissociationsarbeit verbrauchten Wärme:

t°	2000°	2500°	3000°	3500°	4000°	4500°
c	18·3	17·1	15·7	15·5	17·0	16·0

Unterhalb 2000° wächst die spezifische Wärme der Kohlensäure, dieselbe erreicht aber bei 2000° ein Maximum. *Tammann.*

---

9. **In Anlass der Entdeckung der Stickstoffwasserstoffsäure** N_3H von D. Mendelejew (J. russ. Ges. **1**, 506—515. 1890. Siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3464. 1890). *Tammann.*

---

10. **Über die kritische Temperatur** von Fürst B. Galytzin (J. russ. Ges. **2**, 265—268. 1890). Cailletet und Collardeau (diese Zeitschr. **4**, 495. Ref. 92) bezweifelten die Gleichheit der Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit bei der kritischen Temperatur. Der Verfasser macht darauf aufmerksam, dass, wenn bei der kritischen Temperatur die Dichten des Dampfes und der Flüssigkeit nicht gleich wären, der Meniskus nur am oberen oder unteren Ende der Röhre verschwinden könnte; derselbe verschwindet aber an beliebigen Stellen der Röhre. *Tammann.*

---

11. **Die spezifischen Gewichte einiger isomeren Säuren** von L. Tanatar und H. Tschelebejew (J. russ. Ges. **1**, 548—549. 1890). Die Verfasser bestimmten bei 19° die spezifischen Gewichte folgender Säuren:

Fumarsäure	1·625	Maleïnsäure	1·590
Bernsteinsäure	1·554	Isobernsteinsäure	1·455
sym-Dimethylbernsteinsäure (fumaroide)	1·314	sym-Dimethylbernsteinsäure (maleïnoide)	1·339

Tammann.

---

12. **Die Anwendung der Photographie zum Studium der Ausflussstrahlen von Flüssigkeiten und pulvrigen Stoffen** von N. Chamontow (J. russ. Ges. **2**, 281—284. 1890). Der Verfasser photographiert den Schatten eines Ausflussstrahles bei momentaner Beleuchtung mittelst des elektrischen Funkens, ohne Hilfe eines Okulars, indem er denselben direkt auf eine lichtempfindliche Platte fallen lässt. Auf den Photographien der Flüssigkeitsstrahlen sind die bekannten Einschnürungen und Tropfen sichtbar; dieselben findet man auch auf denen der Ausflussstrahlen pulverförmiger Stoffe nur in verzerrter Form wieder (Lykopodium, Schmirgel, Quarzsand). *Tammann.*

---

13. **Über das Molekulargewicht des Eieralbumins** von A. Sabanejew und N. Alexandrow (J. russ. Ges. **2**, 7—19. 1891). Die Verfasser reinigten Hühnereiweiss durch Verdünnen desselben mit Wasser und Dialyse von den Globulinen und Salzen; das so gereinigte Albumin enthält nur noch Calcium und Phosphorsäure, die durch weitere Diffusion nicht entfernt werden konnten. Die verdünnten Lösungen wurden bei Zimmertemperatur unter der Luftpumpe konzentriert. Konzentriert man die Lösungen durch Eindampfen bei 40°, so geht in den Lösungen eine Polymerisation vor, die sich durch eine Verringerung der Gefrierpunktserniedrigungen merkbar macht.

Menge des Eiweiss in 100 g Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-gewicht	Asche
14·5	0·020	14000	0·57
15·6	0·020	15000	0·30
23·2	0·028	15000	0·66
26·1	0·037	13000	0·66
30·4	0·041	14000	0·41
44·5	0·060	14000	0·66

Das gefundene Molekulargewicht ist 9mal grösser als das von Lieberkühn zu 1612 und 3mal grösser als das von Liebig und Harnack zu 4730 angenommene. Nach Krüger (Pflüger Arch. **43,** 244) können von den 2% Schwefel im Albumin 0·44% durch alkalische Bleilösung abgespalten werden; also sind von 9 Atomen Schwefel 2 in der durch jenes Reagens abspaltbaren Form vorhanden, was einem Molekulargewicht von 14200 in Übereinstimmung mit dem von Sabanejew entspricht. Gleichfalls sehr hohes Molekulargewicht, 10000, muss für Hämoglobin nach den Analysen von Zinoffsky (diese Zeitschr. **7,** 91) angenommen werden.

Tammann.

14. Ein Versuch zur Klassifikation der löslichen Kolloide von A. Sabanejew (J. russ. Ges. **1,** 80—83. 1891). Der Verfasser teilt die Kolloide in niedere und höhere oder typische Kolloide ein. Zur ersten Gruppe rechnet er die Kolloide mit einem Molekulargewicht kleiner als 30000. Es gehören zu dieser Gruppe: Wolframsäure, Molybdänsäure, Arabinsäure, Tannin, Glykogen, Inulin, Dextrin, Albumin. Zur zweiten Gruppe mit einem Molekulargewicht höher als 30000 und kaum bemerkbaren Gefrierpunktserniedrigungen werden Stärke, Kieselsäure, Eisenoxyd gezählt; ferner gehören in diese Gruppe wahrscheinlich noch Schwefelantimon, Schwefelkupfer, weinsaures Kali-Eisenoxyd und Silber. Lässt man Lösungen der Kolloide erster Gruppe vollständig erstarren, so erhält man beim Schmelzen wiederum eine klare Lösung, während die Kolloide der zweiten Gruppe teilweise oder vollständig in den unlöslichen Zustand übergehen (N. Ljubawin, diese Zeitschr. **4,** 486. Ref. 70). *Tammann.*

15. Über den Zusammenhang zwischen den Formeln der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen der Elemente von F. Flawitzky (J. russ. Ges. **1,** 101—126. 1891). Betrachtungen über die aus den Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen abgeleiteten verschiedenen Valenzen der Elemente, die sich in Kürze nicht wiedergeben lassen. *Tammann.*

16. Über die Geschwindigkeit der Zuckerinversion unter Einfluss von Essig- und Milchsäure in Gegenwart von Natriumchlorid von A. Speranski (J. russ. Ges. **1,** 147—150. 1891). Der Verfasser fand die Reaktionsgeschwindigkeit der schwachen Säuren durch Zusatz von Chlornatrium fast um das Doppelte vergrössert. Zusatz von Natriumsulfat verzögert die Reaktion. *Tammann.*

17. Über die Abhängigkeit der kapillaren Steighöhen von der Konzentration der Lösungen von N. Kasankin (J. russ. Ges. **2,** 122—124. 1891). Der

Verfasser giebt folgenden empirischen Ausdruck, der sich nicht genügend den Beobachtungen anschliesst. Bedeuten K und h die Steighöhen des Wassers und einer Lösung, v das Volumen, in dem 1 g-Molekül gelöst ist, d das spezifische Gewicht der Lösung, so soll k von der Konzentration unabhängig sein.

$$k = \frac{v^{2/3}(K - h)}{d^{5/3}}.$$

Tammann.

18. Über das Auftreten des Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen von W. Kuriloff (J. russ. Ges. **1**, 235—242. 1891). Nach 20stündiger Elektrolyse von Schwefelsäurelösungen mit 12 bis 18 Bunsenelementen, wobei für ungefähr gleiche Intensität des Stromes bei allen Versuchen Sorge getragen wurde, fand der Verfasser bei Lösungen folgender Konzentrationen in 25 cbcm die verzeichneten relativen Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure, bezogen auf die sich in 25 cbcm einer 73 % Schwefelsäure bildenden Mengen von Wasserstoffsuperoxyd (23·4 mg) und Überschwefelsäure (20·9 mg)

Wasserstoffsuperoxyd.

Konzentration	1	3·5	5	10	20	30	40	47	50	60	65	70	73	76	80 %
Anode	15	18	25	41	16	90	30	17	20	15	13	35	100	90	47
Kathode	0	8	1	0	0	0	0	0·4	8	15	112	112	100	118	107

Überschwefelsäure.

Konzentration	1	3·5	5	10	20	30	40	47	50	60	65	70	73	76	80 %
Anode	0	0	?	75	100	100	150	0?	12	25	40	100	100	157	140
Kathode	0	0	0	12	9	31	32	100	127	235	66	104	100	119	14

Die Mengen von Wasserstoffsuperoxyd und Überschwefelsäure sind sehr gering. Der Bildung von Wasserstoffsuperoxyd geht die von Überschwefelsäure nicht parallel. Bei 3 % und 73 % Lösungen erreicht die Bildung von H_2O_2 ein Maximum, in 47 % Lösungen an der Anode ein Minimum. Die angeführten Konzentrationen entsprechen annähernd den 3 Hydraten Mendelejews $H_2SO_4\,150H_2O$, $H_2SO_4\,6H_2O$, $H_2SO_4\,2H_2O$.

Tammann.

19. Einige thermochemische Daten über organische Säuren von L. Tanatar (J. russ. Ges. **1**, 243—252. 1891).

	Lösungswärme	Neutralisationswärme mit Kalihydrat	Lösungswärme der Kaliumsalze
Lävulinsäure	— 35·9 K	+ 131·7 K	+ 14·4 K
Pyroweinsäure aus Dilaktylsäure	— 48·5	+ 269·0	+ 62·6
Pyroweinsäure aus Weinsäure	— 49·3	+ 268·6	+ 59·1
Weinsäure	— 57·7	+ 257·0	— 37·9

Tammann.

20. Über den Austausch zwischen den Brommethanen und Zinnchlorid von G. Gustavson (J. russ. Ges. **1**, 253—257. 1891). Nach einstündiger Reaktionsdauer bei 184° fand der Verfasser in den Systemen $SnCl_4 + CBr_4$ 26·16 %, $3\,SnCl_4 + 4\,CHBr_3$ 0·7 % und $SnCl_4 + CH_2Br_2$ 1·05 % Chlor durch Brom er-

setzt, in den Systemen $3 SnCl_4 + 4 CHBr_3$ und $SnCl_4 + 2 CH_2Br_2$ nach 150-stündiger Reaktionsdauer bei 130° 1·92% und 2·89% Chlor durch Brom ersetzt. Unter denselben Bedingungen wurden im System $3 TiCl_4 + 4 CHBr_3$ 3·54% Chlor durch Brom ersetzt. *Tammann.*

21. **Über den Austausch zwischen den Jodderivaten des Methans mit Zinnchlorid** von G. Gustavson (J. russ. Ges. **1**, 257—258. 1891). Nach 7jähriger Reaktionsdauer war im System $4 CHJ_3 + 3 SnCl_4$ keine Reaktion vor sich gegangen; in den Systemen: $2 CH_2J_2 + SnCl_4$ und $4 CH_3J + SnCl_4$ waren 1·2% und 33·97% Chlor durch Jod ersetzt worden. *Tammann.*

22. **Über den Einfluss magnetischer und elektrischer Kräfte auf die Konzentration der Lösungen** von Wl. v. Türin (J. russ. Ges. **2**, 101—121. 1891). Der Verfasser beweist, dass durch Hervorrufung eines elektrischen oder magnetischen Feldes in einem Teile einer Lösung die Konzentration in diesem verändert wird, und zwar wächst die Konzentration (m) bei wachsender elektromotorischer Kraft (z), wenn die Dielektrizitätskonstante der Lösung (D) mit der Konzentration zunimmt; sie nimmt ab, wenn die Dielektrizitätskonstante mit der Konzentration abnimmt.

Bedeuten p den osmotischen Druck und δ und δ_1 die Masse des Gelösten in der Volumeinheit der Lösung im elektrischen und unelektrischen Felde, so ergiebt sich $p - C\delta + \frac{p}{C} \cdot \frac{z^2}{8\pi} \cdot \frac{dD}{d\delta} = 0$. C ist durch die van't Hoffsche Gleichung $p - C\delta_1 = 0$ bestimmt, woraus folgt $\frac{\delta - \delta_1'}{\delta} = \frac{1}{C} \frac{z^2}{8\pi} \frac{dD}{d\delta}$; $\frac{1}{C}$ ergiebt sich in C.G.S.-System bei 0° zu $4{\cdot}4 \times 10^{-11}$ mal dem Molekulargewicht des Gelösten. Da $\frac{dD}{d\delta}$ sicher sehr klein ist, so wird auch bei hohen Ladungen eines Teiles einer nicht leitenden Lösung kein Konzentrationsunterschied zwischen geladenen und nichtgeladenen Teilen der Lösung durch den Versuch nachgewiesen werden können. *Tammann.*

23. **Die Ausdehnung des Platins** von Th. Seliwanow (J. russ. Ges. **2**, 152—169. 1891). Der Verfasser hat den mittleren Ausdehnungskoeffizienten des Platins zwischen 30° und 1700° bestimmt. In den von C. Langer und V. Meyer (Pyrochemische Untersuchungen 1885) gebrauchten Ofen wurde ein Platinstab gelegt, so dass die beiden Enden des Stabes aus dem Ofen hervorragten. Um die Ausdehnung der beiden Enden des Stabes, die bei nicht zu bestimmender Temperatur vor sich geht, zu kompensieren, wurden zwei Kompensationsstücke, deren Enden unverrückbar im Ofen festlagen, in ähnlicher Weise wie der Platinstab durch die Ofenwandungen geführt. Zur Messung wurden, sowie im Ofen die höchste Temperatur erreicht war, Mikrometerschrauben an die Enden der Platinstäbe herangeführt; nach Abkühlung des Ofens wurden die Schrauben nochmals mit den Stabenden in Kontakt gebracht. Schmelzversuche bestimmten die Temperatur des Ofens auf 1600°—1700°. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Platins liegt zwischen 0·00001011 und 0·00000957. Aus früheren und diesen Beobachtungen folgt, dass der Ausdehnungskoeffizient des Platins bis 150° schnell, späterhin aber langsam zunimmt. *Tammann.*

24. **Messung dielektrischer Konstanten** von Wl. Tschegljaew (J. russ. Ges. **1**, 170—177. 1891). Der Verfasser bestimmte die Dielektrizitätskonstante verschiedener Flüssigkeiten und erhielt für mehrere Flüssigkeiten sehr erheblich kleinere Werte als Cohn und Arons, Tereschin, Winkelmann und Donle. Die Resultate des Verfassers bestätigen die von Maxwell zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Brechungsexponenten aufgestellte Beziehung $\sqrt{D} = n_\infty$.

	D	$\sqrt{D}$	n_∞
Glas	2·263	1·503	1·538
Benzol	2·17	1·473	1·476
Wasser	1·75	1·320	1·323
Äthylalkohol	1·62	1·273	1·353
Amylalkohol	2·21	1·487	1·397
Ebonit	2·30		

Tammann.

25. **Über die Dichte des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur** von D. Mendelejew (J. russ. Ges. **2**, 183—219. 1891). Die Abhandlung giebt eine notwendige Vorarbeit zu der vom Verfasser geplanten umfassenden Wiederholung der Dichtebestimmung des Wassers unter Anwendung aller heutzutage vorhandenen Mittel. Der Verfasser hat mit grosser Sorgfalt die Bestimmungen der spezifischen Gewichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen gesammelt, diese in einheitlicher Weise korrigiert, wobei besonders Aufmerksamkeit auf die Temperaturbestimmung und ihre Korrektionen, den Einfluss der Ausdehnung der Gefässe und den Einfluss des Druckes auf die Dichte des Wassers verwandt wurden. Die korrigierten Dichten verschiedener Beobachter weichen sogar bei gewöhnlicher Temperatur um mehr als 0·001 % ihrer Werte voneinander ab, während die Wägungen und Volumbestimmungen auf 0·0001 % ihrer Werte ausgeführt werden können. Den Beobachtungen schliesst sich gut die Interpolationsformel für spezifische Gewichte unter 1 Atmosphärendruck bezogen auf das bei 4° an.

$$S_t = 1 - (t-4)^2/1{\cdot}9\,(94{\cdot}1 + t)\,(703{\cdot}5 - t).$$

Tammann.

26. **Die Kontinuität des festen und flüssigen Aggregatzustandes** von Carl Barus (Am. Journ. of Sc. **42**, 125—147. 1891. Vgl. ib. **41**, 110—116. 1891 und Phil. Mag. (5) **30**, 338—348. 1890). Indem Verfasser die Koppsche Volumflasche so umänderte, dass die Volumänderung vermittelst eines Fadens von Zinksulfatlösung elektrisch konstatiert werden konnte, ergab sich eine Methode zur Messung der flüssig-festen Zustandsänderungen, bei beliebigem Druck und bei beliebiger Temperatur. Verfasser konnte so die Kurven gleichen Druckes und gleicher Temperatur, das Verhalten des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes zum Druck, des festen und des flüssigen spezifischen Volums im Verlauf der Zustandsänderung, und sogar einiges über das Volumverhalten der festen Substanz, in einem stetigen Versuchsgang ermitteln. Die Arbeit erstreckt sich bis jetzt blos auf Naphtalin, zwischen 63° und 130° Celsius, und zwischen 0 und 1900 Atmosphären. Es zeigte sich, dass das spezifische Volum des flüssigen Körpers beim Beginn des Festwerdens mit wachsender Temperatur stark abnimmt; dass ferner

das entsprechende spezifische Volum des festen Körpers bei anfangendem Schmelzen (weniger stark) zunimmt. Erhöht sich also die Temperatur kontinuierlich, so fällt die Volumzunahme fest-flüssig, welche dem Schmelzen, bezw. der Erstarrung angehört, ebenso kontinuierlich ab, so zwar, dass die Örter (Volum in Bezug auf Druck) fest und flüssig, schliesslich ineinander übergehen müssen, wie aus der Andrewschen Darstellung des Verhaltens flüssig-gasförmig zu vermuten war. Naphtalin besitzt also deutlich eine untere (fest-flüssig) kritische Temperatur in der positiven Lage von einigen hunderten Graden Temperatur und einigen tausenden Atmosphärendruck, obgleich dieselbe noch nicht experimentell erreichbar ist.

Die beobachteten Isothermen zeigen durchweg den stabilen Teil der James Thomsonschen gekrümmten Dampfisothermen. Ebenso klar ausgeprägt erscheinen die Volumverzögerungen (Hysteresis) bei den Aggregatzustandsänderungen. Die Verhältnisse des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes zum Druck sind also verschiedene; und zwar würden sich in einem Gang in der Richtung abnehmender Temperatur die Örter dieser beiden Punkte im Bereich der negativen Drucke und Temperaturen schneiden. Verfasser glaubt daraus schliessen zu dürfen, dass der normale Schmelztypus durch einen Übergangstypus kontinuierlich in den Eisschmelztypus übergehen müsse, in welchen die Volumverzögerungen, ebenso wie bei der kritischen Temperatur, auf Null herabfallen. Angedeutet wird, dass wahrscheinlich jeder Fall der Hysteresis, gleichviel ob mechanisch, magnetisch, elektrisch, u. s. w., hervorgerufen oder beobachtet (Cohn, Warburg, Ewing, Schumann und andere), schliesslich in einer der obigen entsprechenden Änderung des Molekulargefüges bedingt ist.

Schliesslich konnte der Verfasser aus seinen Versuchen über die Lösung des Glases durch Wasser unter Druck für fest-flüssige Lösungen ein analoges Verhalten, wie es von Masson-Alexéeff für flüssig-flüssige Lösungen nachgewiesen ist, feststellen. *C. Barus.*

---

27. Die Ausdehnung des Chlors durch Licht und ihre Anwendung zur Messung der Intensität der Strahlen hoher Brechbarkeit von A. Richardson (Phil. Mag. 5 **32**, 277—284. 1891). Budde hat (Pogg. Erg. **6**) gezeigt, dass Chlor sich im Lichte stärker ausdehnt, als andere Gase, und zwar insbesondere durch die Wirkung der kurzwelligen Strahlen. Der Verf. bestätigte zunächst mittelst eines Differentialapparates die Thatsache, indem zwei durch eine Kapillare verbundene, unter Wasser befindliche Glaskugeln von etwa 160 ccm, die durch eine Kapillare mit einem Schwefelsäure-Index verbunden waren, eine starke Bewegung des Index im Lichte ergaben, wenn eine Kugel mit Chlor, die andere mit Luft gefüllt war.

Wurde das Chlor mit Luft verdünnt, so ergab sich ein kleinerer Ausschlag, der innerhalb gewisser Grenzen dem Chlorgehalt proportional war. Die Temperatur hat auf den Ausschlag keinen Einfluss.

Schliesslich beschreibt der Verf. einen Apparat zum Registrieren der aktinischen Wirkung des Tageslichtes, welcher auf diese Erscheinungen begründet ist. *W. O.*

---

28. Über die Einführung der Begriffe „Molekularwertigkeit“ und „Molekularkoeffizient“ und ihre Bedeutung für die molekulare Energie

von C. Müller (Ber. der pharm. Ges. 1891. 11 S.). Der Verf. bildet den Ausdruck $\frac{M}{W}$, wo M das Molekulargewicht, W die Summe aller in der betrachteten Verbindung vorhandenen Valenzen ist, und findet, dass die Gleichung bestehe

$$J = \frac{M}{2W},$$

wo J der isotonische Koeffizient von de Vries ist. Für metallfreie organische Verbindungen gelte die Gleichung, für andere hat der Verf. „Schwierigkeiten“ gefunden.

Die Deutung dieser Beziehung hat der Verf. offenbar übersehen; sie liegt darin, dass das Molekulargewicht M und die Summe der Wertigkeiten W bei organischen Verbindungen einander nahezu proportional sind, namentlich bei etwas zusammengesetzteren Verbindungen. Dadurch wird der Quotient $\frac{M}{W}$ annähernd konstant, wie es auch der isotonische Koeffizient ist. Dass es sich hier nicht um ein allgemeines Gesetz handeln kann, wird ersichtlich, wenn man die Quotienten für $NaCl$, $NaBr$ und NaJ bildet, deren Gefrierpunktserniedrigungen und isotonische Koeffizienten gleich sind, während der Quotient von 29 bis 75 schwankt.

W. O.

---

29. Über die Beziehung zwischen der Dichte und der Zusammensetzung verdünnter Schwefelsäure von A. W. Rücker (Phil. Mag. 5 **32,** 304—313. 1891). Der Verf. hat gleichfalls untersucht, ob die Änderung der Dichte der Schwefelsäure mit dem Prozentgehalt (in dem Gebiete von 46 bis 80 Proz.) stetig, und mit stetigem Differentialquotienten verläuft, und findet, dass sowohl der erste, wie der zweite Differentialquotient völlig stetig ist, und kein Anzeichen der von Pickering in diesem Gebiete angenommenen vier Bruchstellen erkennen lässt, und dass Pickering seine Schlüsse auf Differenzen gegründet hat, welche kleiner sind, als die Versuchsfehler. *W. O.*

30. Das Stickstoffatom von W. Vaubel (Giessen. 1891. 8 S.). Durch Annahme einer eigentümlichen schwalbenschwanzförmigen Gestalt für das Stickstoffatom, das man sich durch Zusammenlegen zweier Tetraeder mit einer langen Kante an je einer der langen Kante gegenüberliegenden Fläche vergegenwärtigen kann (oder vielleicht noch besser als den einen Teil eines quadratischen Skalenoeders, das man durch zwei in je einem Paare benachbarter Peripheriekanten liegende Ebenen zerschnitten hat), sucht der Verf. die Eigentümlichkeiten der Stückstoffverbindungen zu erklären. Da dem Ref. erhebliche prinzipielle Bedenken gegen alle derartigen Erklärungsversuche vorzuliegen scheinen, so sei bezüglich der Einzelheiten auf die Abhandlung selbst verwiesen. *W. O.*

Bücherschau.

Die photographische Messkunst oder Photogrammetrie, Bildmesskunst, Phototopographie von F. Schiffner. Mit 83 Figuren. Halle, Verlag von W. Knapp. 1892. XI und 134 Seiten. Preis: ℳ 4.—.

Aus der von Eder festgestellten Thatsache, dass das in der Gelatinschicht des photographischen Negativs entstehende Bild die zahlreichen Prozeduren bis

zu seiner Fertigstellung übersteht, ohne irgend welche messbare Verzerrungen zu erleiden, ergiebt sich die Möglichkeit, dasselbe zur Grundlage exakter Messungen zu machen. Dieses ungemein ausgiebige Hilfsmittel wird gegenwärtig von der Wissenschaft noch viel zu wenig ausgebeutet; ein Beispiel derartiger Anwendungen liefert das vorliegende Werk.

Dasselbe behandelt zunächst in einer Einleitung die Grundzüge der Zentralprojektion und sodann die Lösung der geometrischen Aufgaben mit Hilfe eines, sowie zweier Photogramme. Es folgt ein praktischer Teil, der sich auf die Herstellung geeigneter Aufnahmen bezieht, eine kurze Geschichte der Bildmesskunst, und schliesslich die „Photogrammetrie für Vorgebildete", Aufnahmen mit geneigter Bildebene, die photogrammetrischen Berechnungen und Fehlerbestimmungen enthaltend.

Das Werk ist durchgängig klar und anschaulich geschrieben, und wenn auch der Inhalt dem Kreise dieser Zeitschrift ferner steht, so wirkt er doch anregend, dies wertvolle Hilfsmittel über die Spektrophotographie hinaus uns dienstbar zu machen. *W. O.*

Synthèse du rubis par E. Fremy. Paris, Ch. Dunod. 1891. 30 Seiten und 22 Tafeln.

Der Verfasser hat in einem schön ausgestatteten Quartbande seine bekannten Versuche zur künstlichen Herstellung von Rubinen beschrieben und die erhaltenen Ergebnisse photographisch wiedergegeben. Er hat rundum ausgebildete Krystalle bis 55 mg Gewicht erlangt, indem er die Krystallisation der Thonerde durch die Anwesenheit von Fluorverbindung und durch Luftzutritt beförderte. *W. O.*

Erste Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse von Dr. R. Blochmann. Zweite verbesserte Auflage. Leipzig, Veit & Co. 1892. VIII und 136 Seiten und 3 Tabellen. Preis geb.: ℳ 3.50.

Die schnelle Erschöpfung der ersten Auflage beweist, dass das Werkchen von denen, für die es bestimmt ist, als brauchbar befunden worden ist. Bei einer Durchsicht desselben ergab es sich als sachgemäss dem Inhalte wie der Form nach, ohne dass besonderes zu erwähnen wäre. Vielleicht findet es der Verfasser zweckmässiger, bei einer neuen Auflage die Metalle in der Reihe zu ordnen, wie sie abgeschieden werden, also Silber, Quecksilber und Blei voran, statt die von alters her übliche, aber doch unlogisch zu nennende umgekehrte Anordnung beizubehalten. *W. O.*

Justus von Liebig. Friedrich Wöhler. Zwei Gedächtnisreden von A. W. von Hofmann. Leipzig, Veit & Co. 1892. IV und 80 Seiten. Preis: ℳ 2.—.

Die beiden Reden, mit denen der Verfasser die Enthüllung der Denkmäler der beiden grossen Chemiker in Giessen und Göttingen begleitet hatte, sind in einem handlichen Bändchen nebst dem unlängst bekannt gewordenen hochinteressanten Bruchstück der Selbstbiographie Liebigs vereinigt. Einer Empfehlung dieser warmherzig und lebendig geschriebenen Schilderungen bedarf es nicht; verdanken wir es doch wesentlich den Bemühungen des Verfassers, dass wir von beiden Männern ein lebendigeres und anschaulicheres Bild haben, als von irgend welchen anderen aus der Zahl der grosen Förderer unserer Wissenschaft. *W. O.*

Lezioni sulla Polarimetria del Dr. Giorgio Errera. Torino. 1891. 230 Seiten.

Das Werk stellt einen italienischen „Landolt“ dar, indem es in elementarer Weise zunächst die in Betracht kommenden Eigenschaften des Lichtes, sowie die Konstruktion der Polarimeter beschreibt und sich darauf über die Messung und Berechnung der Drehungskonstanten verbreitet. Es folgt die Schilderung der Beziehung des Drehvermögens zu anderen Eigenschaften, ein Kapitel über die künstliche Herstellung aktiver Stoffe und eines über die magnetische Rotation. Beigefügt ist ein mathematisches Kapitel, die Theorie der Schwingungen, ihrer Zusammensetzung u. s. w. enthaltend, und ein Litteraturverzeichnis macht den Schluss.

Angesichts der Thatsache, dass der „Landolt“ ein Decennium alt ist, wird das Werk, welches bis auf die neueste Zeit fortgeführt ist, auch für deutsche Leser seinen bestimmten Wert haben. *W. O.*

Leçons sur les métaux par Alfred Ditte. Paris, Ch. Dunod. 1891. 1. Band: 44, LVIII und 621 Seiten, 2. Band: 63 und 667 Seiten.

Der Verfasser hat in den vorliegenden beiden stattlichen Quartbänden das Wichtigste über die Chemie der Metalle zusammengestellt. Von den bisherigen Lehrbüchern der Chemie unterscheidet sich das vorliegende charakteristisch durch die sehr eingehende Berücksichtigung der thermochemischen Daten (unter denen übrigens immer noch die falschen Zahlen für das Quecksilber figurieren, obwohl Thomsen selbst den erheblichen Fehler in denselben erkannt hat und die richtigen Werte inzwischen von W. Nernst festgestellt worden sind). Dementsprechend ist dem Werk ein kurzer Abriss der Thermochemie nach Berthelot vorausgeschickt, wie auch die von diesem Forscher geübten Betrachtungsweisen, sowie seine drei „Prinzipien“ der Darstellung überall zu Grunde gelegt sind.

Der Ref. hat sich aus dem Studium dieses im übrigen recht schätzenswerten Werkes weder von dem wissenschaftlichen, noch dem pädagogischen Werte dieser Betrachtungsweisen überzeugen können. Denn die überaus häufige Notwendigkeit, in die sich der Verfasser gesetzt sieht, alle die Fälle, in denen ein unbefangenes Gemüt eine Verletzung des „dritten Prinzips“ sieht, zu erklären, so gut es geht, muss die Überzeugung erwecken, dass es dem Schüler gedeihlicher wäre, zunächst weder von diesem Gesetz noch seinen zahllosen Ausnahmen zu hören.

Parallel mit dieser Einseitigkeit geht eine nicht minder grosse Einseitigkeit in der Auswahl der geschichtlichen Angaben, bei der ganz vorwiegend die Landsleute des Verfassers berücksichtigt sind.

Sieht man von diesen Fehlern ab, so darf man dem Werke im übrigen ein aufrichtiges Lob spenden. Die Thatsachen sind gut geordnet und klar vorgetragen, und die in den gebräuchlichen Lehrbüchern oft fehlende fortlaufende Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Verhältnisse machen es für die Leser dieser Zeitschrift besonders interessant. *W. O.*

Zur Messung osmotischer Drucke.

Von

G. Tammann.

Mit 1 Textfigur.

Unter den Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts gelöster Substanzen beansprucht die Molekulargewichtsbestimmung durch direkte Messung des osmotischen Druckes besondere Aufmerksamkeit. Die Messung des osmotischen Druckes wäre noch an Lösungen, deren Gefrierpunkts- und Dampfspannungserniedrigungen sich der Beobachtung entziehen, ausführbar. Einer Gefrierpunktserniedrigung von 0·001° entspricht ein osmotischer Druck von etwa 100 mm Wasser.

Unter den Messungen von Pfeffer[1]) finden sich die osmotischen Drucke für Lösungen mehrerer Elektrolyte. Es dürfte nicht uninteressant sein, diese Messungen mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie zu vergleichen. Pfeffer hat seine Messungen bei 14° ausgeführt. Ein Grammmolekül eines Nichtelektrolyten in einem Liter Wasser gelöst übt bei 14° einen osmotischen Druck von 17200 mm Quecksilber aus. Nach van't Hoff und Arrhenius giebt die Formel $p = n_v\, 17200\, (k\alpha + 1 - \alpha)$ die Werte der osmotischen Drucke für Lösungen von der Konzentration n_v (Grammmoleküle pro Liter) und dem Aktivitätskoeffizienten α. k giebt die Anzahl der Ionen, in die der Elektrolyt zerfallen kann. Die Aktivitätskoeffizienten sind aus den Bestimmungen von F. Kohlrausch[2]) abgeleitet.

g Salz in 100 g Lösung	n_v	α	p_b osmot. Druck beob. von Pfeffer in mm	osmot. Druck wenn nicht dissociiert	p osmot. Druck berechn. nach Arrhenius
		KNO_3 Kaliumnitrat.			
0·80	0·079	0·87	1304	1360	2530
0·86	0·085	0·87	1475	1460	2730
1·43	0·141	0·84	2185	2430	4500
3·30	0·326	0·81	4368	5600	10130

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

[2]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 195. 1885.

g Salz in 100 g Lösung	n_t	α	p_b osmot. Druck beob. von Pfeffer in mm	osmot. Druck wenn nicht dissociiert	p osmot. Druck berechn. nach Arrhenius
		NH_4OOCCH_3 Ammoniumacetat.			
0·3	0·039	0·85 [1]	870	530	980
		K_2SO_4 Kaliumsulfat.			
1·0	0·057	0·76	1758	986	2480
		Na_2SO_4 Natriumsulfat.			
0·3	0·021	0·82	970	563	1490
		Kalium-Natriumtartrat.			
0·6	0·028	0·83 [2]	908	489	1270
0·94	0·045		1476	774	2000

Wäre die Ferrocyankupfermembran für die oben bezeichneten Salze impermeabel, so müssten die von Pfeffer beobachteten mit den nach Arrhenius berechneten osmotischen Drucken übereinstimmen. Diese Bedingung ist bei keinem der genannten Salze erfüllt, daher auch eine Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Drucken nicht zu erwarten ist. Beim Kaliumnitrat sind einige der beobachteten Drucke sogar kleiner, als sie sich ergeben müssten, wenn das Kaliumnitrat in der Lösung gar nicht dissociiert wäre. Für die übrigen Salze sind Drucke gemessen worden, die alle bedeutend grösser sind, als diejenigen, welche gefunden worden wären, wenn die Salze in Lösung nicht elektrolytisch dissociierten. Aus der Differenz der von Pfeffer gemessenen Drucke (p_b) und der nach Arrhenius berechneten (p) kann man das Verhältnis der durch die Membran gehenden zu den ursprünglich vorhandenen Molekülen ableiten. Da man andererseits von der Durchlässigkeit der Membran durch direkte Versuche eine ungefähre Vorstellung für verschiedene Salze gewinnt, so könnte eventuell gezeigt werden, dass die Ursache jener Nichtübereinstimmung zwischen den Beobachtungen von Pfeffer und den nach der elektrolytischen Dissociationstheorie berechneten osmotischen Drucken in der Permeabilität der Ferrocyankupfermembran zu suchen ist.

Pfeffer lagerte seine Membranen auf die Innenwand einer Thonzelle, füllte dann in diese die zu prüfende Salzlösung und stellte die Zelle in reines Wasser. Da die Ferrocyankupfermembran für die untersuchten Salze permeabel ist, so werden die Poren der Thonzelle mit Salzlösung gefüllt sein. Es mögen im osmotischen Gleichgewichtszustande

[1] Der Aktivitätskoeffizient für Kaliumacetat.

[2] Das Mittel der Aktivitätskoeffizienten von Kalium und Natriumsulfat.

γ g-M. von n_v an der Innenwand vorhandenen Grammmolekülen durch die Membran an die Aussenwand durchgetreten sein. Dann wird der von Pfeffer beobachtete osmotische Druck $(p_b) = 17200\,(n_v - 2\gamma)$ mm sein. Im Fall die Membran wirklich semipermeabel wäre, folgt der osmotische Druck $p = 17200\,n_v$. Das Verhältnis von durchgegangenen zu den an der Innenwand vorhandenen Molekülen $\frac{\gamma}{n_v}$ ergiebt sich: $\frac{pb - p}{2p}$.

Ferner wurde bestimmt, wie viel Salz unter folgenden Versuchsbedingungen durch eine in Pergamentpapier eingelagerte Ferrocyankupfermembran in zehn Minuten hindurchtritt. Das Pergamentpapier wurde mit der Membran auf eine flache Schale von 10·5 cm Durchmesser, in der sich 80 ccm Wasser befanden, gelegt und 50 ccm folgender Lösungen auf das Pergamentpapier gegossen. Nach zehnminutenlanger Diffusion wurde das übergetretene Salz bestimmt.

Anzahl von g in 100 ccm Lösung	Durchgetretene Salzmenge in g	Durchgetretene Salzmengen reduziert auf die Einheit der Konzentration mal 10	$\frac{\gamma}{n_v}$ aus den Messungen v. Pfeffer berechn.
		KNO_3.	
0·80	0·023	0·29	0·27
1·43	0·041	0·29	0·25
3·30	0·094	0·29	0·28
		Na_2SO_4.	
1·00	0·012	0·12	0·17
		K_2SO_4.	
1·00	0·010	0·10	0·12
		Weinsaures Natronkali.	
0·94	0·006	0·06	0·13

Ein Vergleich der beiden letzten Kolonnen bestätigt die Vermutung, dass die Nichtübereinstimmung der von Pfeffer gemessenen Drucke mit denen nach Arrhenius berechneten durch die Permeabilität der Ferrocyankupfermembran für jene Salze bedingt wird.

Zwei verschiedene Modifikationen von Ferrocyankupfermembranen.

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung osmotischer Drucke in wässerigen Lösungen ist in der geringen Resistenz der semipermeabeln Membranen gegen äussere Kräfte, Druck und Zug, zu suchen. Gerade jene beiden Membranen, die bei der Messung des osmotischen Druckes in Frage kommen: die Häute aus Ferrocyankupfer und Ferrocyanzink sind, besonders gleich nach ihrer Bildung, gegen Druck und Zug ausserordentlich wenig resistent. Ein Reissen dieser Membranen unter Wirkung eines einseitigen Druckes ist nicht zu beobachten; giebt solch eine

Membran dem Drucke nach, so dehnt sich dieselbe wie eine feine Gummimembran. Diese dehnbare Art der Ferrocyankupfer- und Zinnmembranen ist durchsichtig, äusserst dünn und lässt grosse Mengen von Wasser hindurch. Um zu erfahren, bei welchem Druck beständige Dehnung der Membranen eintritt, wurde in ein Kapillarrohr, befestigt in einem Stopfen, ein Tropfen Ferrocyankaliumlösung gebracht und das Ganze mittelst des Stopfens in ein Gefäss mit Kupfersulfatlösung luftdicht befestigt. In dieses Gefäss führten noch ausserdem eine Röhre von einem Monometer und eine andere, um die Luft im Gefäss zu verdünnen oder zu verdichten. In Röhren von 0·2—0·5 mm Durchmesser erwies sich die frische Ferrocyankupfermembran als die dehnbarste; sie dehnte sich, und beständiges Steigen der Flüssigkeit im Kapillarrohr trat bei 1 mm Quecksilberdruck ein. Etwa dreimal resistenter sind frische Häute aus Ferrocyanzink und Ferrocyanquecksilber. In ähnlicher Weise überzeugte ich mich, dass auch die nach der Pfefferschen Versuchsanordnung auf einer Thonplatte aufgelagerte Ferrocyankupfermembran bald nach ihrer Entstehung nicht mehr als 1 mm Quecksilberdruck aushält, ohne sich beständig zu dehnen.

Ausser jener Haut aus Ferrocyankupfer, die durchsichtig für Wasser leicht permeabel und ausserordentlich dehnbar ist, giebt es noch eine andere Art von Häuten aus demselben Material. Diese zweite Art von Ferrocyankupfermembranen ist tief braun. Die entsprechende Ferrocyanzinnmembran ist weiss. Beide Membranen sind undurchsichtig, für Wasser sehr viel weniger durchlässig, aber auch nicht beliebig dehnbar. Diese Art von Häuten bildet sich: 1. Wenn man zur Lösung eines der Membranogene irgend ein Salz zufügt, welches mit dem betreffenden Membranogen ein elektronegatives Ion gemein hat. Zellen, gebildet aus einem Tropfen Ferrocyankalium in einer Lösung von Kupfersulfat und Natriumsulfat, wachsen nicht so gleichmässig, wie die ohne Zusatz von Natriumsulfat. Beim Zusatz von Natriumsulfat ist die Haut dunkelbraun gefärbt, und beim Wachsen der Zelle platzt die Haut mehrfach. Die dunkle Membran verhält sich wie eine Membran aus festem Stoff, dagegen die durchsichtige wie eine Flüssigkeitshaut. 2. erhält man ähnliche feste Häute, wenn Ferrocyankaliumlösung und Kupfersulfatlösung längere Zeit miteinander an der Oberfläche einer Thonplatte in Berührung bleiben.

Pfeffer hat zur Darstellung der Niederschlagsmembran dreiprozentige Lösungen von Kupfersulfat und Ferrocyankalium genommen, 24 Stunden die Lösungen an der Thonzelle in Berührung gelassen und dann erst den Druck in der Zelle steigen lassen. Häufig wurde dabei

die Lösung aus dem Innern der Zelle durch die Poren der Thonzelle herausgedrückt, und die Zelle erhielt so ein nicht mehr zu reparierendes Leck. Das passiert nicht, wenn man die Lösungen zur Darstellung der Niederschlagsmembran konzentrierter wählt. Bei Konzentrationen von 1 Grammmolekül Kupfersulfat und 0·33 Grammmolekül Ferrocyankalium im Liter wurden die Zellen, wenn sonst rationell verfahren war, nie undicht. Alle Versuche, die ich gemacht habe, deuten darauf hin, dass man leichter und schneller haltbare Membranen erhält, wenn man die Lösungen zur Bildung der Membran recht konzentriert wählt. Man braucht dann nach Bildung der Membran nicht zu warten, sondern kann gleich den Druck langsam steigen lassen. Etwa 3% Kupfersulfat und Ferrocyankaliumlösung können wochenlang übereinander geschichtet stehen, ohne dass sich die Membran merkbar verdickt oder gar eine braune Fällung eintritt. Die lange Konservierung der dehnbaren Art der Ferrocyankupfermembran in verdünnten Lösungen der Membranogenen erklärt wohl viele verunglückte osmotische Versuche.

Die aus konzentrierten Lösungen gebildete Membran lässt nach meinen Versuchen bei einem Überdruck von 60 mm in der Stunde pro Quadratcentim. 0·06 ccm Wasser durch. Nach Pfeffer filtrieren durch eine aus 3% Lösungen entstandene Membran unter gleichen Bedingungen 0·03 ccm Wasser. Pfeffers Thonzelle ist sehr wahrscheinlich viel dichter als die von mir benutzte gewesen, so dass bei meinen Versuchen eine viel grössere Oberfläche von Ferrocyankupfer zur Verfügung stand, als beim Pfefferschen Versuch. Der Versuch zeigt aber, dass man durch Bildung der Membran aus konzentrierten Lösungen ein doppelt so günstiges Resultat betreffs der Permeabilität erhält, als bei Verwendung verdünnter Lösungen und dichter Zellen. Auf den von mir benutzten Thonzellen konnten trotz vielfacher Versuche aus verdünnteren Lösungen keine haltbaren Membranen niedergeschlagen werden, dagegen gelang die Darstellung aus konzentrierten Lösungen jedesmal.

Methode der Messungen.

Pfeffer hat durch mehrfache Versuche die von vornherein sehr wahrscheinliche Proportionalität zwischen der durch die Ferrocyankupfermembran filtrierenden Wassermenge und dem Drucke, unter dem die Filtration vor sich geht, bewiesen. Diese Beziehung ist bis zu Drucken von 1100 mm Quecksilberdruck verfolgt. Bei Filtration von reinem Wasser wird sich die durch die Ferrocyankupfermembran durchgepresste Wassermenge im Laufe der Zeit nicht ändern, dagegen wird, wenn an beiden Seiten der Membran Lösungen sind, die durchfiltrierte Wasser-

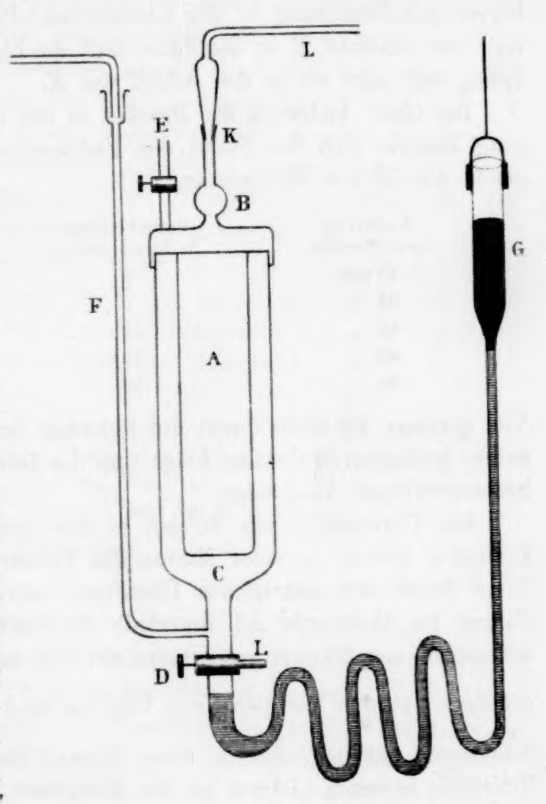
menge, gleichgültig, auf welcher Seite der Membran die hyperosmotische Lösung liegt, sich mit der Zeit ändern und zwar immer mit der Zeit abnehmen. Die Konzentrationen der Wandschichten nähern sich immer mehr und mehr isosmotischen Konzentrationen, oder jede Differenz in den osmotischen Drucken beider Lösungen sucht sich auszugleichen. Für kleine Differenzen kann man, berücksichtigend die geringe Permeabilität der haltbaren Ferrocyankupfermembranen, auch für ein System aus zwei Lösungen und semipermeabeler Wand, die Proportionalität zwischen Druck und filtrierender Wassermenge annehmen. Auf dieser Voraussetzung gründet sich folgende Methode der osmotischen Druckmessung.

Zwei Lösungen A und B haben die osmotischen Drucke p und p_1 und bilden durch eine Ferrocyankupfermembran geschieden ein osmotisches System. p_1 sei grösser als p, alsdann wird der Wasserstrom von A nach B gehen. Lässt man auf die Lösung B einen allmählich verstärkten Druck wirken, so wird der Wasserstrom immer schwächer und hört auf, wenn der manometrisch gemessene Druck den Wert $p - p_1$, die Differenz der osmotischen Drucke beider Lösungen, erreicht hat. Lässt man jetzt noch weiter den Druck auf die Lösung B steigen, so kehrt sich die Richtung des osmotischen Stromes um, und das Wasser strömt nicht mehr wie früher von A nach B, sondern von B nach A. Gesetzt, wir bringen die Lösung A in eine Thonzelle mit semipermeabler Membran und setzen oben auf die Zelle ein feines Kapillarrohr, so sind wir im stande, am Steigen und Fallen der Flüssigkeit im Skalenrohr die Richtung und die Stärke des osmotischen Stromes zu beobachten. Bedingung für die Zulässigkeit der Methode ist das Fehlen irgend welcher elastischen Nachwirkungen in die Membran. Diese wird wie jede andere Membran durch Druck gedehnt, und es kommt alles darauf an, dass diese Dehnung sofort oder bald nach Beginn der Druckwirkung ihr Ende erreicht. Für die Ferrocyankupfermembranen ist diese Bedingung, wie wir später sehen werden, erfüllt. Bei diesem Verfahren ist es nicht nötig, die Konzentration der in der Zelle eingeschlossenen Lösung (Ferrocyankalium) zu kennen; es genügt, dass man für eine Kupferlösung, mit der man die Zelle umgiebt, die osmotische Druckdifferenz bestimmt und dann an Stelle jener Kupferlösung successive konzentriertere Lösungen bringt und von diesen die osmotischen Drucke in angedeuteter Weise bestimmt. Natürlich wählt man die erste Lösung so, dass sie mit der in der Zelle nahezu isosmotisch ist. Man kann in dieser Weise die Differenz der osmotischen Drucke je zweier Lösungen bestimmend durch Wiederholung der Versuche die osmotischen Drucke für das ganze Konzentrationsintervall einer Lösung bestimmen. Konzentrationsände-

rungen in beiden Lösungen hat man nicht zu befürchten, da man die Regulierung des osmotischen Stromes vollkommen in der Gewalt hat und im stande ist, durch geeignete Variation des Druckes den unnützen Übertritt von Wasser aus einer Lösung in die andere zu vermeiden.

Beschreibung des Apparates.

Den Apparat giebt beistehende Figur in schematischer Weise. Das Gefäss *A* ist aus unglasiertem Thon, auf dasselbe ist eine glasierte Steingutkappe *B* geschmolzen. Diese Zellen sind im Handel unter dem Namen „Chamberland - Pasteur-Kerzen" bekannt. Die Chamberland-Pasteur-Kerze wird in ein weites Glasrohr (*C*) gekittet oder in ein Metallrohr mittelst Gummidichtungen gesetzt, so dass man oben einen Hahn *E* plazieren kann. Unten ist das Rohr *C* verengt und trägt einen Dreiweghahn, so dass man nach Belieben das Innere des Rohres *C* mit einer Quecksilberdruckvorrichtung *G* in Verbindung setzen kann oder durch einen an der Verlängerung des Dreiweghahnes *L* angebrachten Schlauch Lösung ein- oder ausfliessen lassen kann. Das Rohr *F* führt zum offenen Quecksilbermanometer. In die obere Öffnung der Chamberland-Pasteur-Kerze ist ein Glasrohr *K* gekittet, in dessen Schliff das Skalenrohr *L* passt.



Zur Vorbereitung des Osmometers füllt man den Apparat, die Chamberland-Pasteur-Kerze und den Raum *C* mit Ferrocyankaliumlösung, 0·33 Grammmolekül im Liter, schliesst die Hähne, verstopft die Öffnung

des Rohres F mit Wachs und verbindet die Chamberland-Pasteur-Kerze mit der Luftpumpe. Nach der Evakuierung entfernt man die Lösung aus A und C und bringt nach A durch den Hahn L eine Kupfersulfatlösung (1 Grammmolekül im Liter), verbindet F mit dem offenen Quecksilbermanometer und schliesst die Hähne. Der Druck stieg anfangs in der Stunde um 30 mm, späterhin viel langsamer. Nach zwölf Stunden steigert man den etwa 100 mm betragenden Druck allmählich bis auf 3000 mm. Darauf lässt man das Druckgefäss sinken, die Lösung aus C auslaufen und erneuert im Laufe von zwei Tagen etwa zehnmal die Ferrocyankaliumlösung in der Chamberland-Pasteur-Kerze. Nun kittet man das Glasrohr K an die Zelle, füllt die Skala mit Ferrocyankaliumlösung und setzt sie in den Schliff von K.

Bei einer Änderung des Druckes in der die Zelle umgebenden Lösung änderte sich der Stand des Fadenendes im Skalenrohr um folgende Anzahl von Skalenteilen.

Änderung des Druckes	Verschiebung in Skalenteilen	Verschiebung pro 1 mm Druckdifferenz
18 mm	5	0·28
34 „	9	0·27
48 „	12	0·25
83 „	19	0·23
93 „	22	0·23

Viel geringer als diese durch die Dehnung der Membran bei Druckzunahme bedingten Skalenausschläge sind die durch den osmotischen Strom hervorgerufenen Ausschläge.

Ein Unterschied von 70 mm in den osmotischen Drucken beider Lösungen bewegt in einer Minute das Fadenende um einen Skalenteil. Diese durch den osmotischen Überdruck hervorgerufene Bewegung des Fadens im Skalenrohr ist innerhalb 20 Minuten und bis zu Druckdifferenzen von 200 mm proportional der Zeit und der osmotischen Druckdifferenz. In den nachstehenden Tabellen sind unter $\left(\frac{p}{\Delta v}\right)$ die Druckdifferenzen gegeben, die in einer Minute den Skalenfaden um einen Teilstrich bewegen. 70 mm ist der Mittelwert für jene Druckgrösse bei unserem Apparat. Von diesem Mittel differieren 9 Werte um weniger als 10 %, die anderen 7 Werte aber schwanken zwischen 40—108 mm. Die Ferrocyankupfermembran hat also innerhalb einer Woche ihre Permeabilität nicht regelmässig verringert oder vergrössert.

Korrektionen.

1. Die Dimensionen der Hauptstücke des Apparates sind folgende: die Chamberland-Pasteur-Kerze fasst 80 cbcm, ihre Thonoberfläche beträgt 140 qcm. Ein Teilstrich der Skala *L* fasst 0·15 cbmm. Ein Skalenteil ist also der zweimillionste Teil des Zellinhaltes. Diese Dimensionen machen den Apparat zu einem empfindlichen Thermoskop, das für $^1/_{50}{}^0$ Temperaturschwankung einen Skalenteil Ausschlag ergiebt. Um die durch Temperaturschwankungen hervorgerufenen Fehler zu kompensieren, wurde ein dem Osmometer in seinen Dimensionen gleicher Apparat konstruiert; an Stelle der Thonzelle enthielt derselbe ein Glasgefäss vom Volumen der Thonzelle, an das Glasgefäss war eine Kapillare vom gleichen Lumen mit der des Osmometers geschmolzen. Beide Apparate tauchten in ein weites Wasserbad und wurden in gleicher Weise von Temperaturschwankungen getroffen. Während der Messungen liest man am Vergleichsrohr direkt die Temperaturkorrektion für die Zeit, während welcher am Osmometer beobachtet wurde, ab.

2. Vor jeder Messung wurde immer die Druckdifferenz einer vorrätigen Kupfersulfatlösung und der Ferrocyankaliumlösung in der Zelle bestimmt. Es folgen diese Differenzen bezeichnet mit den laufenden Nummern des Tages seit Herstellung der Membran:

Zeit in Tagen	5	6	8	9
Differenzen	105	112	173	264
	103	117	174	266

Die Ferrocyankaliumlösung in der Zelle wurde erneuert:

Zeit in Tagen nach der Erneuerung	1	2	3
Differenzen	— 20	154	285

Der osmotische Druck in der Zelle wird mit der Zeit kleiner. In der Zelle geht eine Reaktion vor sich, und die gelbe Ferrocyankaliumlösung wird grün; es bildet sich Ferridcyankalium und ein wenig eines bläulich gefärbten Niederschlages. Die Verschiebung des Nullpunktes muss für jeden Arbeitstag festgestellt werden, um den Nullpunkt für jede Bestimmung zu interpolieren.

Messungen.

Das beschriebene Verfahren bedarf noch vielfacher Verbesserungen und Veränderungen; es dürfte nur als ein Durchgangsstadium zu etwas Besserem angesehen werden. Die Veröffentlichung jenes Verfahrens aber rechtfertigt sich durch den Umstand, dass Erfahrungen auf diesem Gebiete nur mit sehr grossem Aufwande von Zeit gesammelt werden.

Die folgenden Messungen an Lösungen von Rohrzucker in Kupfervitriollösung sind im November 1890 ausgeführt worden. Die Temperaturkorrektion war in jenen Tagen der kalten Witterung wegen ungünstig gross. Die Messungen wurden bei 14° ausgeführt.

In folgender Tabelle ist unter der Rubrik „Temperaturkorrektionen" die Volumenänderung pro Minute des mit Wasser gefüllten Vergleichsapparates in Skalenteilen des Osmometers gegeben. Unter der Rubrik „Volumenänderung" sind die auf Minuten reduzierten Volumenvermehrungen und -verminderungen der Lösung in der Zelle des Osmometers gegeben, während am Manometer der Druck $\mathfrak{P}$ in mm Quecksilber abgelesen wurde. $\frac{\mathfrak{P}}{\Delta v}$ giebt den aus jenen Daten berechneten Druck, der in einer Minute eine Volumenänderung um einen Skalenteil bewirken würde. Mit Hilfe dieser wurden die osmotischen Druckdifferenzen $P - P_1$ für den Gleichgewichtszustand der Lösungen interpoliert und aus diesen die osmotischen Druckdifferenzen p für eine Kupfersulfatlösung und einer solchen mit Zusatz von Rohrzucker gewonnen. Schliesslich sind unter $p_{cor.}$ die Werte p nach Anbringung der Korrektion für Verschiebung des Nullpunktes verzeichnet (siehe Korrektion 2).

6. Tag nach Fertigstellung der Zelle.

0·91 molekulare Kupfersulfatlösung umgiebt die Zelle.

Temperatur-Korrektionen	Volumen-änderung	$\mathfrak{P}$	$\frac{\mathfrak{P}}{\Delta v}$	$P-P_1$		p	$p_{cor.}$
+ 0·06	— 0·60	85	50	112	115		
	+ 0·38	133					
+ 0·03	— 0·58	93	40	117			
	+ 0·27	127					
Zu 1 l Kupfersulfatlösung wurden 0·00355 Grammmoleküle Rohrzucker gefügt.							
+ 0·13	+ 0·50	260	60	238	239	124	123
	— 1·24	157					
+ 0·13	+ 0·07	237	65	241			
	— 0·49	194					
Zu 1 l Kupfersulfatlösung wurden 0·009906 Grammmoleküle Rohrzucker gefügt.							
+ 0·10	+ 0·32	401	60	388	388	273	271
	— 0·77	335					
+ 0·10	+ 0·20	397	108	387			
	— 0·17	359					
Kupfersulfatlösung (0·91 Grammmoleküle im Liter) umgiebt die Zelle.							
+ 0·03	+ 0·01	175		173			
+ 0·05	+ 0·29	196		174			
	— 0·10	160	92				
8. Tag							

Temperatur-Korrektionen	Volumenänderung	$\mathfrak{P}$	$\frac{\mathfrak{P}}{\Delta v}$	$P-P_1$	p	$p_{cor.}$
Zu 1 l Kupfersulfatlösung wurden 0·01616 Grammmoleküle Zucker gesetzt.						
+ 0·07	— 0·68 + 0·64	514 607	70·5	569	395	391
+ 0·07	+ 0·40 — 0·14	600 548	96	568		
9. Tag						
Kupfersulfatlösung (0·91 Grammmoleküle im Liter) umgiebt die Zelle.						
+ 0·12	— 0·07 + 0·15	251 266	68	264 } 265		
+ 0·12	— 0·11 + 0·07	247 262	83	266		
In 1 l Kupfersulfatlösung wurden 0·02162 Grammmolek. Rohrzucker gelöst.						
+ 0·12	— 0·28 + 0·52	748 800	71	772	506	502
+ 0·12	— 0·43 + 0·43	734 792	67	771		
5. Tag						
Kupfersulfatlösung (0·91 Grammmolek. im Liter) umgiebt die Zelle.						
+ 0·05	— 0·40 + 0·66	76 144	64	105 } 104		
+ 0·05	— 0·06 + 0·27	97 115	55	103		
In 1 l Kupfersulfatlösung 0·03976 Grammmolek. Rohrzucker gelöst.						
+ 0.34	— 0·48 + 0·34	915 993	87	993	889	

Zusammenstellung der Messungen.

Grammmoleküle Rohrzucker	Beobachteter osmot. Druck	Berechneter osmot. Druck	$\frac{p \text{ beobachtet}}{p \text{ berechnet}}$
0·00355	123	58	2·12
0·00991	271	171	1·58
0·01616	391	279	1·40
0·02162	502	372	1·35
0·03976	889	684	1·30

Durch Auflösen von Rohrzucker in der Kupfersulfatlösung wird das Volumen der Lösung um etwa 0·3 % beim Zusatz von 0·01 Grammmolekül Zucker vermehrt; es war also zu erwarten, dass die beobachteten osmotischen Drucke des Rohrzuckers zu klein ausfallen würden: für die konzentrierteste Rohrzuckerlösung um etwa 1 % zu klein. Jene osmotischen Drucke sind aber durchgängig zu gross gefunden. Die Gefrierpunkte der Rohrzuckerlösungen haben gezeigt, dass verdünnten Rohrzuckerlösungen ein normaler osmotischer Druck zukommt. Auch einer Veränderung des Dissociationszustandes dss Kupfersulfats durch Zusatz von Rohrzucker sind jene Abweichungen nicht zuzuschreiben, was ja auch nach den Erfahrungen von Arrhenius nicht zu erwarten war. Zu einer 0·91 Grammmoleküle enthaltenden Kupfersulfatlösung wurden folgende Mengen von Rohrzucker gefügt; die Leitfähigkeit nahm schneller ab, als der durch jenen Zusatz bedingten Verdünnung entsprechen würde.

Zusatz von Rohrzucker in Grammmolekülen	Abnahme der Leitfähigkeit in Prozenten ihres Betrages	Vergrösserung des Volums durch Zusatz von Zucker
0·003	0·0 %	0·1 %
0·009	0·6	0·3
0·028	1·4	0·9
0·052	4·7	1·7

Bekanntlich sind in so konzentrierten Kupferlösungen, wie die untersuchte, sehr verschiedene Arten von Molekeln vorhanden. Aus den anomal geringen Dampfspannung- und Gefrierpunktserniedrigungen muss auf Doppel- oder Polymolekel in jenen Lösungen geschlossen werden. Es liegt nahe anzunehmen, dass der Zusatz von Rohrzucker eine Dissociation jener Polymolekel bedingt.

Es war von Interesse, die gefundene Abweichung auch an den Gefrierpunkten der Kupfersulfatlösung mit Zusatz von Rohrzucker nachzuweisen. Die Differenz zwischen den Gefrierpunkten einer Lösung, enthaltend im Liter 0·91 Grammmolek. $CuSO_4$ und 0·0434 Grammmolek. Rohrzucker und einer solchen, die im Liter 0·91 Grammmolek. $CuSO_4$ enthielt, ergab sich zu —0·112°. Dieselbe Anzahl von Grammmolek. Rohrzucker in reinem Wasser gelöst ergab nur —0·089° Erniedrigung. Das Verhältnis beider Erniedrigungen ergiebt sich zu 1·26, während das Verhältnis des gefundenen und berechneten osmotischen Druckes derselben Rohrzuckermenge in derselben Kupferlösung 1·30 beträgt. Die von van't Hoff gefundenen Beziehungen zwischen osmotischem Druck und der Gefrierpunktserniedrigung bestätigen sich also auch hier.

Durch Zusatz von Rohrzucker zu einer Kupfersulfatlösung wird der Zustand dieser in dem Sinne beeinflusst, dass sich die Anzahl der selbständigen Moleküle ein wenig vergrössert. Auch beim Zusatz von Isobutylalkohol zu einer Kupfersulfatlösung (0·91 Grammmolek. im Liter) sind die gefundenen osmotischen Drucke immer grösser als die unter der Annahme berechneten, dass sich die osmotischen Drucke des Isobutylalkohols und Kupfersulfats einfach summieren.

0·91 Grammmolek. $CuSO_4$ + Anzahl von Grammmolek. Isobutylalkohol	p gefunden	p berechnet	$\frac{p \text{ gefunden}}{p \text{ berechnet}}$
0·0050	190	86	2·21
0·0100	291	172	1·70
0·0200	454	344	1·32

Dorpat, im Dezember 1890.

Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution der Verbindungen.

Von

M. Schütze.

(Mit einer Textfigur.)

1. Gegenstand der Untersuchung.

Die genaue Kenntnis des Zusammenhangs zwischen Farbe und Konstitution der Verbindungen ist nicht nur für den wissenschaftlichen Chemiker, sondern auch für den Farbentechniker von der grössten Bedeutung; dem ersteren gestattet sie, aus der Farbe einer unbekannten Verbindung einen mehr oder weniger weittragenden Schluss auf ihre Zusammensetzung zu ziehen; den letzteren befähigt sie, neue Farbstoffe von ganz bestimmter, von ihm gewünschter, Nüance zu erzeugen. Auf der augenblicklichen Entwicklungsstufe dieses Gebiets der physikalischen Chemie sind nun allerdings derartige Schlüsse nur in einzelnen Fällen mit Sicherheit ausführbar. Die Frage, woher die Farbe rührt und wie man also zu Farbstoffen gelangen kann, wurde durch die von O. N. Witt aufgestellte Chromophortheorie ihrer Lösung nahegebracht; über die ebenso wichtige jedoch, wie sich die Nüance der Farbstoffe mit ihrer Zusammensetzung ändert, ist meines Wissens bisher nur eine allgemeine Regel von R. Nietzki[1]) aufgestellt worden, wonach die Farbstoffe einfachster Konstitution gelb sind und diese Farbe bei zunehmendem Molekulargewicht allmählich in Rot, Violett und Blau übergeht. Da dieser empirisch gefundene Satz noch nicht theoretisch begründet ist und auch viele Ausnahmen erleidet, so schien es mir von Interesse, die Beziehungen zwischen Farbenton und Konstitution vom theoretischen Standpunkte aus einer neuen Untersuchung zu unterziehen, um zunächst zu einer Ableitung der Nietzkischen Farbenregel zu gelangen, zugleich aber auch eine Erklärung für deren Ausnahmen aufzufinden.

Zur Bestätigung der aufgestellten Sätze wählte ich die Farbenreaktionen der Azoverbindungen, weil in dieser Farbstoffklasse die bei weitem grösste Zahl von Verbindungen hergestellt und deren Konstitution

[1]) Verhandl. des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 58, 231. 1879.

am sichersten festgestellt ist. Natürlich durfte man dazu nicht die Farben der festen Körper wählen, da dieselben bekanntlich auch von der Anordnung der Molekeln beeinflusst werden und sich daher nicht nur beim Übergang vom amorphen zum krystallinischen Zustand ändern, sondern auch in verschiedenen (polymorphen) Krystallformen Unterschiede zeigen können [1]); es wurden deshalb nur die Farben der Lösungen und zwar, da auch das Lösungsmittel einen bedeutenden Einfluss auf die Farbe besitzt, der Lösungen in demselben Medium verwendet. Als solches empfahl sich die konzentrierte Schwefelsäure, deren Farbenreaktionen schon von O. N. Witt [2]), dem wir überhaupt die ersten Angaben über dieselben verdanken, als besonders charakteristisch erkannt und auch für die meisten dargestellten Farbstoffe von G. Schultz [3]) bestimmt worden sind. Da es sich jedoch in der Technik ausschliesslich um die Nüance der Faserfärbung handelt, so wurde auch diese in den Kreis der Untersuchung gezogen. Ist das Färben als einfacher Lösungsprozess aufzufassen [4]), so mussten sich für die Faserfarbe ähnliche Resultate ergeben, wie für die der Schwefelsäurelösung, während bei Annahme der chemischen Theorie die Faser einen bestimmten, bei verschiedenen Verbindungen möglicherweise verschiedenen Einfluss auf die Farbe ausüben und bei der mechanischen Adhäsion die Anordnung der Molekeln wiederum eine Rolle spielen könnte.

Schliesslich habe ich noch zu bemerken, dass aus später zu erörternden theoretischen Gründen als Belege der aufgestellten Sätze nur die Farben der Monoazoverbindungen benutzt wurden; die Farbenerscheinungen der Disazoderivate und allgemein aller „dichromophorer" Verbindungen (mit zwei chromophoren Gruppen) sind danach besonders behandelt worden.

2. Die Änderung der Farbe mit dem Molekulargewicht der Verbindung.

Die Farbe rührt bekanntlich von der elektiven Absorption des sichtbaren Spektrums her. Da aber die Untersuchungen über die Absorptionsspektren der Lösungen organischer Verbindungen bereits zu bemerkenswerten allgemeinen Resultaten über ihre Änderung mit der Zusammensetzung der Molekel geführt haben, so konnte man hoffen,

---

[1]) z. B. Fluorescein amorph: gelbrot, krystallisiert: dunkelrot; Amidoazobenzol in Blättchen: gelb, in Prismen: rot.

[2]) Chem. Industrie **1**. 1886.

[3]) Chemie des Steinkohlentheers. 2. Aufl. **2**, 152. 1887.

[4]) O. N. Witt, Färberzeitung **1**. 1890/91.

leicht zu analogen Ergebnissen bei den Farbenerscheinungen zu gelangen, wenn sich ein einfacher Zusammenhang zwischen Absorption und Farbe auffinden liess.

Nun erscheint wohl die Mischung aller Farben des Sonnenspektrums nur aus dem Grunde weiss, weil zu jeder derselben eine (beim Grün zwei) gleich starke komplementäre, d. h. jene zu Weiss ergänzende vorhanden ist. Wird daher in einem Sonnenstrahl eine bestimmte Farbe ausgelöscht, so kann dieselbe die ihr komplementäre nicht mehr zu Weiss ergänzen, der Strahl erscheint also in dieser Komplementärfarbe, gemischt mit dem aus der Vereinigung der übrigen Farben entstehenden Weiss. Zerlegt man deshalb das Sonnenspektrum in komplementäre Farbenpaare:

Violett	Grüngelb
Indigo	Gelb
Cyanblau	Orange
Blaugrün	Rot
Grün	Purpurn,

so wird beim Eintritt einer nach Rot rückenden Absorptionsbande in das sichtbare Spektrum zunächst Violett ausgelöscht, der Körper erscheint also Grüngelb. Bei weiterem Vorrücken der Bande nach Indigo, Cyanblau, Blaugrün, Grün ändert sich die Farbe in bzw. Gelb, Orange, Rot und Purpurn. Verschiebt sich die Absorption noch weiter nach Grüngelb, so springt die Farbe aus dem Purpurrot in das zu Grüngelb komplementäre Violett über, um dann wieder regelmässig nach Indigo, Cyanblau und Blaugrün zu rücken.

Dieser einfache Zusammenhang zwischen Absorption und Farbe ist nun allerdings nur dann streng richtig, wenn das Spektrum aus einer einzigen Bande besteht. Thatsächlich giebt es aber sehr wenige Verbindungen, die dieser Bedingung genügen. Liegen jedoch die Absorptionsbanden enger aneinander, wie es bei den Azofarbstoffen wohl stets der Fall ist, so wird zwar die genaue Bestimmung der Farbe, die einer bestimmten Absorption entspricht, etwas komplizierter sein, aber stets noch einer Verrückung der Absorption von Violett nach Rot eine Farbenänderung von Grünlichgelb in der angegebenen Reihenfolge entsprechen, zumal da sich bei Farbstoffen derselben Klasse der Charakter des Spektrums bei dieser Verrückung nicht wesentlich ändert[1]). So

[1]) Eine Abweichung von dem aufgestellten Zusammenhang zwischen Absorption und Farbe lässt sich allerdings voraussehen. Liegt von den beiden Banden die brechbarere noch im Ultraviolett, so entspricht die Farbe allein dem Maximum der weniger brechbaren; rückt nun die Absorption weiter nach Rot, so dass auch die zweite Bande in das sichtbare Spektrum eintritt, so ist die Farbe einem zwischen beiden Banden liegenden Punkte komplementär, und es wäre daher möglich,

rückt z. B. in der folgenden Reihe von Triphenylmethanderivaten, in der sich die Farbe in der angegebenen Weise ändert, die Absorption in der That aus dem Violett kontinuirlich nach Rot:

	Farbstoff	Lösungsmittel	Nüance
1.	Aurin	Alkohol	gelb
2.	Eosin	„	rotgelb
3.	Erythrosin	„	rot
4.	Fuchsin	„	violettrot
5.	Methylviolett	„	violett
6.	Benzylviolett	„	blauviolett
7.	Bayrisch Blau	Wasser	blau
8.	Malachitgrün	Alkohol	blaugrün
9.	Jodgrün	„	grün

C D E b F G
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
8.
9.

Wie die beiden letzten Spektren zeigen, tritt, wenn die ersten Banden sehr weit nach Rot gelangt sind, eine zweite Bandengruppe in das sichtbare Spektrum ein, deren Schwingungszahl daher annähernd doppelt so gross sein muss, wie die der ersten. Es erklärt sich dies daraus, dass ein schwingungsfähiger Körper nicht allein durch synchrone Schwingungen in Bewegung versetzt wird, sondern auch leicht durch solche von einer multiplen Schwingungszahl; die schwingenden Teilchen in der Molekel absorbieren daher nicht nur die Ätherwellen, die ihrer Schwingungszahl entsprechen, sondern sämtliche „Oktaven“ derselben.

dass dieser Punkt weiter nach Violett liegt, als das Maximum der ersten Bande, dass also trotz der Verschiebung der Absorption nach Rot die Farbe nach Violett rückt. Die Anomalie ist dadurch charakterisiert, dass sie nur bei den ersten Farben der obigen Skala auftreten kann.

Für die vorliegende Untersuchung hat diese Erscheinung insofern Bedeutung, als sie erklärt, dass bei der Verrückung der Absorption nach Rot die Farbe durch den Austritt der ersten Bandengruppe aus dem sichtbaren Spektrum nicht wieder in Weiss, sondern durch Eintritt der zweiten Gruppe aus Blaugrün in Grün (Absorption des roten und violetten Endes), Gelbgrün (Absorption des Violetts) etc. übergeht. Da die Farbenskala somit in sich selbst zurückläuft, so ist ein sicherer Schluss auf die Richtung einer diskontinuierlichen Farbenänderung genau genommen nur dann möglich, wenn die eine Farbe „Weiss“ ist; bei allen anderen Farbenpaaren (z. B. gelb-rot) könnte der Übergang sowohl in der einen Richtung (über orange), als auch in der entgegengesetzten (über grün, blau, violett) erfolgt sein. In der folgenden Untersuchung sind nun aber die Farbenänderungen im allgemeinen sehr gering, wie man aus der häufigen Übereinstimmung der Farben verschieden zusammengesetzter Verbindungen schliessen kann, und die Farbe selbst geht auch nur in ganz vereinzelten Fällen[1]) über das erste Grün hinaus, so dass sich eine störende Unsicherheit in der Entscheidung über die Richtung der Farbenänderungen nicht bemerkbar macht.

Der so aufgefundene Zusammenhang zwischen Verrückung der Absorptionsbanden und Änderung des Farbentons lässt sich nun, wie bereits ewähnt, zur Übertragung der auf dem Gebiete der Absorptionsspektralanalyse gefundenen Resultate auf die Farbenerscheinungen verwerten. Wie aus den Untersuchungen von G. Krüss und S. Oeconomides[2]), G. Krüss[3]), H. W. Vogel[4]), E. Koch[5]) und M. Althausse und G. Krüss[6]) hervorgeht, bewirken die meisten Atomgruppen durch ihren Eintritt in die Molekel eine Verrückung der Absorption nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums und zwar im allgemeinen eine um so stärkere, je grösser das Molekular- bezw. Atomgewicht der eintretenden Gruppe ist. So wächst z. B. die Grösse dieser Verrückung in der Reihe: Methyl, Äthyl, Phenyl oder *Cl, Br, I.* Treten daher solche Gruppen in eine farblose Verbindung ein, die einen Chromophor enthält und also das Ultraviolett absorbiert, so rückt diese Absorption mit zunehmendem Molekulargewicht der Verbindung zunächst nach Violett ins sichtbare Spektrum und von dort allmählich nach Rot. Auf Grund des Zusammenhangs zwischen Absorption und Farbe

---

[1]) Dieselben sind stets durch einen Stern gekennzeichnet.

[2]) Ber. **16,** 2051. 1883.

[3]) Ber. **18,** 1426. 1885; diese Zeitschr. **2,** 312. 1888.

[4]) Berl. Akad. Ber. 1887, 715.

[5]) Wied. Ann. **32,** 167. 1887.

[6]) Ber. **22,** 2065. 1889.

ergiebt sich daraus folgender mit der Nietzkischen Regel übereinstimmender Satz:

„Die einfachsten Farbstoffe (die also nur Violett und Blauviolett absorbieren) sind grünlichgelb bis gelb; mit zunehmendem Molekulargewicht geht die Farbe im allgemeinen in Orange, Rot, Rotviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün etc. über."

Behufs kürzerer Ausdrucksweise sei es mir gestattet, die Farbenänderung in dieser Reihenfolge als „Vertiefung" des Farbentons, die entgegengesetzte also als „Erhöhung" desselben zu bezeichnen. Diese Ausdrücke entsprechen wenigstens teilweise den analogen akustischen Bezeichnungen der Tonhöhenänderung und sind auch bereits für ähnliche Begriffe in der Technik üblich.

3. Die Abhängigkeit der Farbe von der Natur der eintretenden Gruppen.

Die Ableitung der Nietzkischen Farbenregel gründete sich auf die Voraussetzung, dass alle Gruppen bei ihrem Eintritt in die Molekel die Absorption nach Rot verrücken, und dass die Grösse dieser Verrückung mit dem Molekulargewicht der Gruppen zunimmt. Diese Annahmen sind nun aber, wie bereits hervorgehoben, nur im allgemeinen richtig. G. Krüss fand bei seinen Untersuchungen auch solche Gruppen, die gerade umgekehrt eine Verrückung der Absorption nach Violett bewirken, und auch die Parallelität zwischen Grösse der Verschiebung und Molekulargewicht findet nicht immer statt. Es war daher zu erwarten, dass ähnliche Ausnahmen auch bei den Farbentönen auftreten würden. In der That zeigen auch die folgenden Beispiele [1]) entgegengesetzt

[1]) Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass in diesen Tabellen nur solche Farbstoffpaare weggefallen sind, die gleiche Farbe zeigen, also für die vorliegende Untersuchung keinen Wert besitzen. Als gleichfarbig wurden auch angenommen: Rotgelb, Orange, Orangegelb, Orangerot und ebenso Rotviolett und Blaurot. Die durch Zusammensetzung mit Rot gebildeten Trivialnamen (wie Kirschrot, Scharlachrot, Ponceaurot, Orseillerot, Fuchsinrot) sind einfach als Rot, Bordeauxrot jedoch als Rotviolett angesehen worden. Braun wurde als dunkles Orange aufgefasst; und da Gelbbraun, bezw. Rotbraun sowohl ein dunkles Gelb, bezw. Rot, als auch ein dunkles Orange bezeichnen kann, so sind in allen zweifelhaften Fällen die betreffenden Farbstoffpaare ebenfalls weggefallen.

Was die angewendete Nomenklatur der Farbstoffe betrifft, so bin ich durchgehends der von G. Schultz vorgeschlagenen (l. c. **2**, 142) gefolgt, wonach zuerst die diazotierten Basen und nach der Silbe „azo" (A) die Amine oder Phenole angegeben werden, mit denen jene kombiniert sind. Der bequemeren Übersicht halber habe ich dies Nomenklaturprinzip auch in solchen Fällen angewendet, wo die Azoverbindung thatsächlich nicht aus Diazoderivaten dargestellt werden. Inbetreff der abgekürzten Bezeichnungen der Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren verweise ich auf das Schultzsche Handbuch (**2**, 150).

der Nietzkischen Regel durchgehends eine Erhöhung der Nüance bei der Substitution gewisser Gruppen [1]) für Wasserstoff, also bei zunehmendem Molekulargewicht:

1. Substitution von NO^2 (Lösungsmittel: Schwefelsäure).

	Anilin-A-	Nitranilin-A-
-Diphenylamin	grün	violett
-βNaphtoldisulfosäure R.	kirschrot	orange
-βNaphtylamin	blau	violett

2. Substitution von SO^3H (Schwefelsäure).

	Anilin-A-	Sulfanils.-A-
-Diphenylamin	grün	violett
-αNaphtol	violett	fuchsinrot
-βNaphtoldisulfosäure R.	kirschrot	orange
	p-Toluidin-A-	*p*-Toluidinsulfos.-A-
-Diphenylamin	grün	blaugrün
	αNaphtylamin-A-	Naphtions.-A-
-Resorcin	karmoisinrot	gelbrot
-βNaphtol	blauviolett	violett
-αNaphtolsulfos. N. W.	blau	„
-βNaphtolsulfos. B.	blauviolett	fuchsinrot
-βNaphtoldisulfos. R.	blau	violett
-βNaphtoldisulfos. G.	violett	fuchsinrot
-αNaphtylamin	blaugrün	blau
-Naphtions.	blau	rotviolett
-βNaphtylaminsulfos. Br.	„	„
	βNaphtylamin-A-	βNaphtylaminsulfos.-A-
-αNaphtol	violett	blau [2])
-αNaphtolsulfos. N. W.	„	fuchsinrot
-αNaphtoldisulfos. Sch.	„	„
-β „ „ R.	rotviolett	„ kirschrot
-β „ „ G.	„	kirschrot
-Naphtions.	violett	fuchsinrot

[1]) Man könnte diese Gruppen, deren Eintritt in die Molekel den Farbenton erhöht, als hypsochrome, die übrigen, die eine Vertiefung desselben erzeugen, als bathyno- oder kürzer bathochrome bezeichnen.

[2]) Diese auffallende Anomalie erklärt sich, worauf mich Herr Dr. Schultz freundlichst aufmerksam machte, vielleicht dadurch, dass das Echtbraun 3*B* des Handels zum Teil oder ganz aus einem Disazofarbstoffe: βNaphtylaminsulfos. Br.-A^2-αNaphtol besteht, wie ja häufig aus Diazoverbindungen mit αNaphtol Disazoderivate hervorgehen. Die Ansicht wird dadurch unterstützt, dass sich der Körper auch in anderer Beziehung anormal verhält (vgl. S. 120).

3. Substitution von CO^2H (Schwefelsäure).

	Anilin-A-	*m*-Amidobenzoës.-A-
-Diphenylamin	grün	violett
-βNaphtol	fuchsinrot	gelbrot

4. Substitution von OH (Schwefelsäure).

	-Phenol	-Resorcin
αNaphtylamin-A-	violett	karmoisinrot
	-αNaphtalin	-βNaphtol
αNaphtylamin-A-	blau	blauviolett
β „ „ „	violett	fuchsinrot

Da sich, wie man sieht, unter diesen Gruppen zufällig keine findet, die auch auf der Faser hypsochrom wirkt, so setze ich zum Nachweise auch dieses Falles einige Beispiele aus einer anderen Farbstoffklasse, den Triphenylmethanderivaten, her:

5. Substitution von NH^2 (Faser).

Leukobase	Nüance des Farbstoffs
Diamidotriphenylmethan	violett
Triamido „ „	fuchsinrot
Tetramethyldiamidotriphenylmethan	grün
„ „ triamido „ „	violett
Tetraäthyldiamidotriphenylmethan	gelblichgrün*
„ „ triamido „ „	violett
Diphenyldiamidotriphenylmethan	gelblichgrün*
„ triamido „ „	violett

Ebenso findet sich die zweite Ausnahme, dass die Grösse der Bandenverrückung nicht immer mit dem Molekulargewicht der eintretenden Gruppen zunimmt, bei den Farben wieder, so bewirkt in den folgenden Beispielen stets die Gruppe mit grösserem Molekulargewicht die geringere Vertiefung des Farbentons:

1. Substitution von NH^2 (16) und SO^3H (81) (Faser).

	p-Phenylendiamin-A-	Sulfanils.-A-
-βNaphtoldisulfos. R.	violett	orange
-Naphtions.	„	gelbrot

2. Substitution von NO^2 (56) und SO^3H (81) (Faser).

	p-Nitranilin-A-	Sulfanils.-A-
-βNaphtylaminsulfos. Br.	orseillerot	braungelb

3. Substitution von NH^2 (16) und NO^2 (56) (Faser).

	p-Phenylendiamin-A-	*p*-Nitranilin-A-
-βNaphtoldisulfos. R.	violett	rotorange
-Naphtions.	„	braunrot

Es ergiebt sich also hieraus, dass die Nietzki'sche Regel in ihrer Allgemeinheit nicht aufrechterhalten werden darf, sondern vielmehr auf Grund der bisherigen Resultate der Absorptionsspektralanalyse und des Zusammenhangs zwischen Absorption und Farbe auf folgende Sätze eingeschränkt werden muss:

1. Die Atome oder Atomgruppen bewirken bei ihrem Eintritt in die Molekel eine — innerhalb derselben Farbstoffklasse (d. h. für denselben Chromophor) und in demselben Lösungsmittel — charakteristische Vertiefung oder Erhöhung des Farbentons.

2. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt also die Nüance mit dem Molekulargewicht an Tiefe zu.

3. Ebenso scheint die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeffschen Familie mit wachsendem Atomgewicht zuzunehmen.

4. Wasserstoffaddition ist mit einer Erhöhung der Farbe verbunden.

Von einem eingehenden Nachweise dieser Sätze glaube ich absehen zu dürfen. Der erste ist durch die oben angeführten und später noch mitzuteilenden Beispiele genügend begründet. Die im zweiten erwähnte Wirkung der Kohlenwasserstoffradikale hatte gerade Nietzki zur Aufstellung seiner Regel geführt. Inbetreff des dritten Satzes erinnere ich nur an die Faserfärbungen der Halogensubstitutionsprodukte des Fluoresceïns. Von besonderem Interesse ist die vierte Regel, da C. Gräbe und C. Liebermann[1]) schon 1868 darauf aufmerksam machten, dass alle farbigen Verbindungen durch Addition von Wasserstoff in farblose übergehen, was sich sehr einfach durch starke Verrückung der Absorption ins Ultraviolett erklärt; denn dass die bei dieser Reduktion aufgelöste Bindung nicht zur Erzeugung der Farbe notwendig ist, sondern nur die Absorption bedeutend nach Rot rückt, geht daraus hervor, dass manche Farbstoffe auch dann noch Farben zeigen, wenn sie diese Bindung nicht mehr besitzen. So sind die Farbbasen (Karbinole) der Triphenylmethanfarbstoffe trotz des Fehlens der Bindung zwischen dem Methankohlenstoffatom und der Amido-, Hydroxyl-, bez. Karboxylgruppe häufig, wenn auch schwach gefärbt. In allen diesen und ähnlichen Verbindungen (z. B. den Keton-, Thioketon- und Ketimidfarbstoffen) wird man daher die Kohlenstoffatome allein (ohne Bindungen und ohne Nachbaratome) als Chromophor annehmen müssen, wodurch auch der künstliche qualitative Unterschied zwischen anorganischen Chromophoren (einzelnen Farbatomen: *Co*, *Cr*) und organischen (bestimmte Atomanordnungen:

[1]) Ber. 1, 106. 1868.

$\underbrace{C \lessdot_{x}}$) in einen rein quantitativen (verschiedene Wellenlänge der absorbierten Grundfarbe in analogen Verbindungen) übergeführt ist.

4. Die Abhängigkeit der Farbe von der Stellung der Gruppen.

Da die Farbe eine in hohem Grade konstitutive Eigenschaft ist, isomere Verbindungen daher häufig bedeutende Unterschiede im Farbenton zeigen, so war es notwendig, diesen Einfluss der Struktur auf die Farbe ebenfalls einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Über die Ursache der Absorption und Farbe bestehen zwei verschiedene Hypothesen; die eine nimmt an, dass zwar die Linienspektren von den Schwingungen einzelner Atome herrühren, die Bandenspektren dagegen, zu denen die Absorptionsspektren gehören, von denen ganzer Molekeln. Diese Anschauung lässt nicht erkennen, in welcher Weise die Absorption (und Farbe) durch die relative Lage der einzelnen Atome in der Molekel beeinflusst werden könnte. Durch die Entdeckung, dass die Farbe und Absorption der anorganischen Verbindungen additive Eigenschaften sind, gelangte man schon früh zu der entgegengesetzten Ansicht, dass nämlich auch die Absorptionsbanden eine Folge der Schwingungen einzelner Farbatome (z. B. *Co, Cr, Ur*) seien. O. N. Witt[1]) übertrug diese Anschauungsweise auf die organischen Verbindungen. Nach ihm ist die Farbe (und daher auch die Absorption) derselben durch die Anwesenheit bestimmter „chromophorer“ Gruppen bedingt, bei den Azoderivaten z. B. durch die der Azogruppe. Nimmt man diese den Thatsachen besser entsprechende Hypothese an, betrachtet man also wirklich den Chromophor als „Träger“ der Farbe und Absorption, so ist ohne weiteres klar, dass die Wirkung der übrigen Atome der Molekel auf die Farbe und Absorption des Chromophors mit wachsender Entfernung von demselben abnehmen muss, d. h. „die durch den Eintritt von Atomen und Atomgruppen in die Molekel bewirkte Farbenänderung, oder die dadurch erzeugte Verrückung der Absorptionsbanden ist um so grösser, je näher die Substitution dem Chromophor stattfand.“

Man würde demnach in der Farbe und Absorption ein neues Mittel besitzen, die thatsächlichen Entfernungen der Atome voneinander zu messen. Da nun die Untersuchung anderer konstitutiven Eigenschaften, die, ähnlich der Farbe, ihren Sitz an einer bestimmten Stelle der Molekel haben, wie das elektrische Leitungsvermögen und die chemische Reaktionsfähigkeit, zu dem Schlusse führte, dass jene Entfernungen im

---

[1]) Ber. **9**, 522. 1876.

allgemeinen den durch die Strukturformeln gegebenen Abmessungen annähernd proportional sind, so war es von Interesse zu untersuchen, ob auch die vorliegenden Daten über die Farben isomerer Verbindungen ein ähnliches Resultat ergeben würden.

Ersetzt man in einem Monoazokörper Benzol durch Naphtalin, oder mit anderen Worten: zwei benachbarte Wasserstoffatome durch die Tetramethinkette: $-CH=CH-CH=CH-$, so findet in schwefelsaurer Lösung stets eine Vertiefung des Farbentons statt, wie die folgenden Beispiele beweisen:

1. Substitution von Benzol : Naphtalin (Schwefelsäure):

	-Benzol	-Naphtalin
Azo-	gelbbraun	violett, blau
	Anilin-A-	Naphtylamin-A-
-Phenol	gelbbraun	violett
-Resorcin	braungelb	karmoisinrot
-αNaphtol	violett	blau
-βNaphtol	fuchsinrot	blauviolett
-αNaphtolsulfos. N. W.	„	violett, blau
-β „ „ B.	orange	fuchsinrot, blauviolett
-β „ „ S.	„	„ violett
-βNaphtoldisulfos. R.	kirschrot	rotviolett, blau
-β „ „ G.	orange	„ violett
-Naphtions.	braunrot	violett, blau
-βNaphtylaminsulfos. Br.	kirschrot	„ „
	-Phenol-	-αNaphtol
Anilin-A-	gelbbraun	violett
αNaphtylamin-A-	violett	blau
Sulfanils.-A-	braungelb	fuchsinrot
	Sulfanils.-A-	Naphtions.-A-
-Resorcin	gelb	gelbrot
-Diphenylamin	violett	blauviolett
-αNaphtol	fuchsinrot	blau
-βNaphtol	„	violett
-βNaphtolsulfos. N. W.	kirschrot	„
-β „ „ B.	orange	fuchsinrot
-β „ „ S.	„	violett
-βNaphtoldisulfos. R.	„	„
-αNaphtylamin	violett	blau
-Naphtions.	fuchsinrot	rotviolett
-βNaphtylaminsulfos. Br.	kirschrot	„

Vergleicht man nun die beiden isomeren Reihen von Derivaten des α- und β-Naphtylamins, so erkennt man, dass die Tetramethinkette in

den α-Verbindungen dem Chromophor stets näher steht. Entspricht demnach die Strukturformel den wirklichen Entfernungsverhältnissen, so müssten die Derivate des α-Naphtylamins eine tiefere Nüance zeigen. Die folgende Zusammenstellung bestätigt diese Folgerung vollkommen:

	βNaphtylamin-A-	αNaphtylamin-A-
-αNaphtol	violett	blau
-β „	fuchsinrot	blauviolett
-αNaphtolsulfos. N. W.	violett	blau
-β „ „ S.	fuchsinrot	violett
-β „ „ B.	„	blauviolett
-αNaphtoldisulfos. Sch.	violett	blau
-β „ „ R.	rotviolett	„
-β „ „ G.	„	violett
-αNaphtylamin	violett	blaugrün
-Naphtions.	„	blau
-βNaphtylaminsulfos, Br.	„	„

Man kann die Zahl der Beispiele noch vermehren, wenn man die Sulfosäuren der Naphtylaminderivate zum Vergleich heranzieht. Die Substitution der Sulfogruppe bringt nämlich nur eine geringe Farbenänderung in schwefelsaurer Lösung hervor, die verschiedene Stellung derselben zur Azogruppe hat daher einen noch geringeren Einfluss auf die Nüance, wie folgende Beispiele zeigen:

	m-Anilinsulfos.-A-	p-Anilinsulfos.-A-
-Phenylendiamin	violett	violett
-Naphtions.	fuchsinrot	fuchsinrot
	βNaphtylaminsulfos. Br.-A-	βNaphtylamin-γ-sulfos.-A-
-αNaphtol	blau[1])	violett
-β „	fuchsinrot	fuchsinrot
-αNaphtolsulfos. N. W.	„	„
-β „ „ B.	kirschrot	kirschrot
-β „ „ S.	„	„
-βNaphtoldisulfos. R.	„	fuchsinrot

Vergleicht man also die Azoderivate der Naphtionsäure (α-Naphtylaminsulfosäure) mit den analogen der β-Naphtylaminsulfosäuren *Br.* und γ, so wird man diesen geringen Einfluss ohne merklichen Fehler vernachlässigen können, wie auch die folgende Tabelle beweist, die das Resultat der früheren bestätigt:

[1]) Vgl. über diese Anomalie die Anm. 2, S. 115.

	βNaphtylamin-sulfos.-A-	Naphtions.-A-
Diphenylamin	violett	blauviolett
-αNaphtol	„	blau
-β „	fuchsinrot	violett
-α „ sulfos. N. W.	„	„
-α „ „ C.	„	blauviolett
-β „ „ S.	kirschrot	violett
-β „ disulfos. R.	fuchsinrot	„
-αNaphtylamin	violett	blau
-Naphtions.	fuchsinrot	rotviolett

Ebenso wie die Substitution von $(CH)^4$ für H^2 bewirkt auch diejenige von CH^3 für H in schwefelsaurer Lösung eine Vertiefung des Farbentons:

2. Substitution von CH^3 (Schwefelsäure).

	Anilin-A-	Toluidin-A-
-βNaphtolsulfos. S.	orange	fuchsinrot
-β „ „ R.	kirschrot	orange[1])
	Anilin-A-	Xylidin-A-
-βNaphtolsulfos. B.	orange	kirschrot
-β „ „ S.	„	„
	Anilin-A-	Cumidin-A-
-βNaphtolsulfos. S.	orange	kirschrot
	Toluidin-A-	Xylidin-A-
-βNaphtolsulfos. B.	orange	kirschrot
-β „ „ S.	„	„
	Toluidin-A-	Cumidin-A-
-βNaphtolsulfos. S.	orange	kirschrot
	-Benzol	-Pseudocumol
Azo-	braungelb	blutrot

Vernachlässigt man wieder den Einfluss der Stellung der Sulfogruppe, so erhält man noch folgende Beispiele:

	Sulfanils.-A-	Toluidinsulfos.-A-
-Phenylendiamin	violett	blaugrün, gelbgrün*
	Sulfanils.-A-	Xylidinsulfos.-A-
-Phenylendiamin	violett	gelbgrün*
	Toluidinsulfos.-A-	Xylidinsulfos.-A-
-Phenylendiamin	blaugrün	gelbgrün*

[1]) Eine von Herrn Dr. Schultz auf meine Bitte gütigst ausgeführte neue Untersuchung dieses Farbstoffpaares ergab, dass das Toluidinderivat eine tiefere Nüance besitzt, als das des Anilins.

Über die Farben isomerer Toluidin-A-Verbindungen liegen nun leider sehr spärliche Daten vor. Da in den o-Derivaten die Methylgruppe dem Chromophor näher steht, als in den p-, so müssten die ersteren eine tiefere Nüance besitzen, was das einzige hier verwertbare Beispiel auch zeigt:

	p-Toluidin-A-	o-Toluidin-A-
-αNaphtolsulfos. S.	orange	fuchsinrot[1])

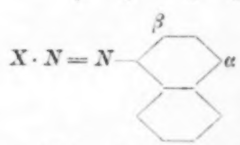
Durch Vernachlässigung des Stellungseinflusses der Sulfogruppe findet man wiederum noch ein zweites Beispiel, das dieselbe Beziehung aufweist:

	p-Toluidinsulfos.-A-	o-Toluidinsulfos.-A-
-Diphenylamin	blaugrün	gelbgrün*

Auch die Substitution der Amidogruppe für Wasserstoff hat in schwefelsaurer Lösung eine Vertiefung des Farbentons zur Folge, wie man aus folgender Zusammenstellung erkennt:

3. Substitution von NH^2 (Schwefelsäure):

	Anilin-A-	Phenylendiamin-A-
-Dimethylanilin	gelb	braun
-βNaphtoldisulfos. R.	kirschrot	grün
-Naphtions.	braunrot	violett
	αNaphtylamin-A-	Naphtylendiamin-A-
βNaphtolsulfos. S.	violett	blau
	-αNaphtalin	-Naphtylamin
αNaphtylamin-A-	blau	blaugrün
β „ „ „	violett	blau



Betrachtet man nun die beiden isomeren Naphtylaminderivate, so sieht man, dass die Amidogruppe in den β-Verbindungen den Farbatomen näher steht und daher auch deren Farbe stärker vertiefen kann, als in den α-Derivaten. Damit stimmt auch das einzige brauchbare Beispiel überein:

	-αNaphtylamin	βNaphtylamin
βNaphtylamin-A-	violett	blau

Während die Substitution der bisher angeführten Gruppen stets eine Vertiefung der Nüance ergab, zeigt die von Hydroxyl in schwefelsaurer Lösung, wie schon oben nachgewiesen, gerade die entgegengesetzte

[1]) Eine spektroskopische Untersuchung der isomeren (o- und p-) Toluidin-(A)-Naphtolmono- und disulfosäuren liegt von H. W. Vogel (Berl. Akad. Ber. 1887, 715) vor. Leider ist aber das Resultat derselben durch einen Druckfehler verdunkelt, der auch in das Lehrbuch des Verfassers (Prakt. Spektralanalyse. 2. Aufl. 1, 379. 1889) übergegangen ist.

Erscheinung. Daher müssen hier, umgekehrt wie bei den Naphtylaminderivaten, die α-Naphtolverbindungen eine tiefere Farbe aufweisen, als die β, welche Folgerung auch mit den vorliegenden Daten übereinstimmt:

4. Substitution von OH (Schwefelsäure):

	-αNaphtol	-βNaphtol
Anilin-A-	violett	fuchsinrot
αNaphtylamin-A-	blau	blauviolett
β „ „ „	violett	fuchsinrot
Naphtions.-A-	blau	violett
βNaphtylaminsulfos. Br.-A-	„	fuchsinrot
β „ „ γ „ -A-	violett	„

Auch die Nitrogruppe wirkt nach den früheren Angaben in schwefelsaurer Lösung hypsochrom, und die Erhöhung des Farbentons ist hier ebenfalls in der näheren *m*-Stellung stärker, als in der entfernteren *p*-:

5. Substitution von NO^2 (Schwefelsäure):

	p-Nitranilin-A-	*m*-Nitranilin-A-
-βNaphtoldisulfos. R.	kirschrot	orange

Die vorstehenden Untersuchungen über die Farben der schwefelsauren Lösungen isomerer Monoazoverbindungen bestätigen also vollkommen die Annahme, dass die durch die Strukturformeln gegebenen Abstände der Atome in der Molekel ihren thatsächlichen Entfernungen entsprechen.

Die Faserfärbungen, deren Betrachtung nun noch übrig bleibt, eignen sich weniger gut für diese Untersuchungen, weil die durch den Eintritt der einzelnen Gruppen bewirkte Farbenänderung und daher auch die Unterschiede im Farbenton isomerer Verbindungen bedeutend geringer sind, als in den Schwefelsäurelösungen.

Auch hier erzeugt die Substitution von Benzol durch Naphtalin stets eine Vertiefung der Farbe:

6. Substitution von Benzol : Naphtalin (Faser):

	Anilin-A-	Naphtylamin-A-
-αNaphtoldisulfos. L. V.	orange	rotviolett
-β „ „ R.	„	bordeauxrot, bläulichrot
	-Phenol	-αNaphtol
Metanils.-A-	gelb	orange
Sulfanils.-A-	„	„
Toluidinsulfos.-A-	„	ponceaurot
	Sulfanils.-A-	Naphtions.-A-
-Resorcin	orangegelb	gelb[1])

[1]) Diese Angabe ist nach einem von Herrn Dr. Schultz freundlichst ausgeführten unmittelbaren Vergleich beider Farbstoffe dahin zu verbessern, dass das Naphtylaminderivat eine tiefere Nüance besitzt, als das des Anilins.

	Sulfanils.-A-	Naphtions.-A-
βNaphtol	orange	dunkelrot
-αNaphtolsulfos. N. W.	„	blaurot
-α „ „ C.	ponceaurot	„
-β „ „ B.	orange	scharlachrot
-β „ „ S.	„	karmoisinrot
-β „ disulfos. R.	„	bordeauxrot
-Naphtions.	gelbrot	rot
βNaphtylaminsulfos. Br.	braungelb	„

Die daraus zu folgernde stärkere Vertiefung des Farbentons in den α-Naphtylamin-*A*-Derivaten findet sich nun auch hier durchgehends bestätigt:

	βNaphtylamin-A-	αNaphtylamin-A-
-αNaphtoldisulfos. Sch.	bläulichrot	fuchsinrot[1]
	βNaphtylaminsulfos.-A-	Naphtions.-A-
-Diphenylamin	gelb	rotgelb
-βNaphtol	gelbrot	dunkelrot
-β „ sulfos. N. W.	rot	blaurot
-β „ „ B.	orange	scharlachrot
-β „ „ S.	gelbrot	karmoisinrot
-β „ disulfos. R.	orangerot	bordeauxrot
-Naphtions.	gelbrot	rot
-βNaphtylaminsulfos. Br.	gelbbraun	„

Die Sulfogruppe bewirkt auf der Faser, entgegen ihrem Verhalten in schwefelsaurer Lösung, eine Vertiefung der Nüance:

7. Substitution von SO^3H (Faser):

	Anilin-A-	Sulfanils.-A-
-αNaphtolsulfos. C.	gelbrot	ponceaurot
	αNaphtylamin-A-	Naphtions.-A-
-αNaphtolsulfos. N. W.	braunrot	blaurot
-β „ „ B.	orange	scharlachrot
-β „ „ S.	braunrot	karmoisinrot
-βNaphtylaminsulfos. Br.	braungelb	rot
	βNaphtylamin-A-	βNaphtylaminsulfos.-A-
-βNaphtoldisulfos. R.	bläulichrot	orange[2]

Diese Wirkung sollte nun in der näheren *m*-Stelle stärker sein, als in der entfernteren *p*-; die beiden folgenden Beispiele zeigen jedoch gerade das umgekehrte Verhalten:

[1]) Auch hier zeigte eine nochmalige Prüfung, dass die α-Verbindung bläulicher ist, als die β-.

[2]) Wie Herr Prof. Dr. Witt mir in liebenswürdiger Weise mitteilte, trifft auch für diesen Fall die Vermutung zu, dass die Naphtylamin-Verbindung einen höheren Farbenton besitzt.

	p-Amidobenzolsulfos.-A-	m-Amidobenzolsulfos.-A-
-Resorcin	orangegelb	gelb
-Diphenylamin	"	"

Ebenso scheint die Nitrogruppe auf der Faser, umgekehrt wie in schwefelsaurer Lösung, bathochrom zu wirken:

8. Substitution von NO^2 (Faser).

	Anilin-A-	p-Nitranilin-A-
-βNaphtylaminsulfos. Br.	braungelb	orseillerot

Und auch hier ist die Vertiefung in der p-Stellung ausnahmsweise stärker als in der m:

	p-Nitranilin-A-	m-Nitranilin-A-
β-Naphtylaminsulfos. Br.	orseillerot	gelb

Diese Anomalien lassen nun zwei Erklärungsweisen zu. Man könnte einmal die Lösungstheorie der Faserfärbung aufgeben und also der Faser oder der Anordnung der Molekeln einen bei verschiedenen Verbindungen verschiedenen Einfluss auf die Nüance einräumen, oder aber annehmen, dass die thatsächlichen Entfernungsverhältnisse der Atome in der Molekel bisweilen anders seien, als die gewöhnlichen Strukturformeln sie angeben. Für die erstere Ansicht spricht der Umstand, dass die Anomalien [1]) bisher nur bei den Faserfärbungen auftraten. Für die letztere Hypothese lässt sich dagegen anführen, dass auch bei den übrigen konstitutiven Eigenschaften sich ähnliche Anomalien finden. So üben z. B. die eintretenden Gruppen auf das elektrische Leitungsvermögen häufig in der p-Stellung zum Karboxyl einen stärkeren Einfluss aus, als in der m-[2]). Ferner wird die Stärke einer organischen Säure oder Base durch eintretende Radikale bei p-Stellung derselben zur Karboxyl-, Hydroxyl- oder Amidogruppe meist stärker beeinflusst, als bei m-. Endlich ist auch die durch den Eintritt gewisser Substituenten bewirkte Änderung der Reaktionsfähigkeit von Atomen und Atomgruppen bei p-Stellung häufig bedeutend grösser, als bei m-, wie sich aus den Reaktionsregelmässigkeiten der Mono- und Biderivate des Benzols ergiebt [3]).

[1]) Vgl. auch O. N. Witt, B. **20**, 572. 1887.

[2]) W. Ostwald, Über die Affinitätsgrössen organ. Säuren. Leipzig 1889, p. 144.

[3]) So wird z. B. durch den Eintritt der Amido- und Hydroxylgruppe in den Benzolkern die Reaktionsfähigkeit der Kernwasseratome gegen Halogen, Schwefelsäure und Salpetersäure bedeutend erhöht. Da bei diesen Reaktionen hauptsächlich o- und p-Derivate entstehen, so muss man schliessen, dass die Wirkung jener Gruppen auf diese Stellen stärker ist, als auf die m-. Ebenso wird durch die Nitrogruppe die Reaktionsfähigkeit des Halogens (z. B. im Trinitrochlorbenzol) gegen KOH und NH^3 verstärkt, und diese Zunahme ist wiederum beim o- und p-Halogen-

Obwohl man nun nicht vergessen darf, dass zwischen dem elektrischen Leitungsvermögen und der relativen Stärke der Säuren und Basen ein innerer Zusammenhang besteht, wie von Sv. Arrhenius [1]) theoretisch gefunden und von W. Ostwald [2]) experimentell nachgewiesen wurde, so scheinen doch die angeführten Thatsachen in der That darauf hinzudeuten, dass die Anomalien nicht durch sekundäre Einflüsse der Versuchsbedingungen auf die einzelnen Eigenschaften bedingt sind, sondern sämtlich durch dieselbe Ursache, nämlich durch anormale Atomlagerung erklärt werden müssen. Dieselbe könnte entweder, wie Ostwald annimmt, in einer Deformation des Benzolsechsecks bestehen, wodurch die Substituenten in *p*-Stellung einander näher sind, als in *m*-, oder aber in einer bei *m*- und *p*-Derivaten verschiedenen Atomlagerung innerhalb der substituierten Gruppen. Letztere von Lellmann [3]) (zur Erklärung einer noch schwierigeren Anomalie) aufgestellte Ansicht setzt voraus, dass der Substituent aus mehreren Atomen besteht und würde daher manche ganz gleichartige Fälle (z. B. die stärkere Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit der *o*- und *p*-Wasserstoffatome gegen Halogen durch bereits vorhandene Halogenatome) unerklärt lassen. Die endgültige Entscheidung zwischen diesen Hypothesen und die Feststellung der Bedingungen für den Eintritt solcher anormalen Atomanordnungen ist jedenfalls erst auf Grund eines reicheren Untersuchungsmaterials ausführbar.

5. Die Farben der dichromophoren Verbindungen.

Sind in einer Verbindung zwei chromophore Gruppen vorhanden, so muss ihr Spektrum als eine Übereinanderlagerung zweier Partialspektren, ihre Farbe als eine Mischung zweier einfachen Farben (nämlich derjenigen der beiden Chromophore) angesehen werden. Sind die letzteren gleich, und werden sie auch von den Nachbaratomen in gleicher Weise beeinflusst, so decken sich beide Spektren genau, bezw. fallen beide Farben in eine zusammen; solche Verbindungen zeigen daher das Verhalten der monochromophoren, wie aus folgender Zusammenstellung von symmetrisch gebauten Disazofarbstoffen hervorgeht, die zur Ergänzung der Beispiele des vorigen Paragraphen dienen mögen:

---

nitrobenzol sehr auffällig, beim *m*- dagegen kaum bemerkbar; dementsprechend tritt auch umgekehrt das Halogen zur Nitrogruppe stets in die (von ihr am wenigsten beeinflusste) *m*-Stelle ein.

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie. 1. Aufl. **2**, 608 u. 821.

[2]) J. pr. Chem. (2) 30, 93. 1884; diese Zeitschr. **2**, 270. 1888.

[3]) Lieb. Ann. **260**, 269. 1891.

1. Substitution von Benzol : Naphtalin (Schwefelsäure):

	-Phenol	-αNaphtol
Diamidostilbendisulfos.-A²-	rotviolett	blau

2. Substitution von CH^3 (Schwefelsäure):

	Benzidin-A²-	Tolidin-A²-
-Salicyls.	rotviolett	violett

3. Substitution von NH^2 (Schwefelsäure):

	α-Naphtylamin	-βNaphtylamin
Benzidin-A²-	blau	blaugrün
Diamidostilbendisulfos.-A²-	blauviolett	blau

4. Substitution von OH (Schwefelsäure):

	Anilin-A²-	Amidophenol-A²-
-Phloroglucin	rubinrot	dunkelorange

	-αNaphtol	-βNaphtol
Diamidostilbendisulfos.-A²-	blau	violett

5. Substitution von Benzol : Naphtalin (Faser):

	-Phenol	-αNaphtol
Diamidostilbendisulfos.-A²-	gelb	violett

Über die Farbe der unsymmetrischen Disazoverbindungen dagegen, in denen also die beiden Chromophore von den Nachbaratomen in ungleicher Weise beeinflusst werden, lässt sich im allgemeinen nur folgendes sagen: In einer solchen vom Schema: $Y - A_1 - X - A_2 - Z$ werden die beiden Azogruppen A_1 und A_2 annähernd dieselben Nüancen zeigen, wie diejenigen der beiden zugehörigen symmetrischen Verbindungen: $Y - A_1 - X - A_1 - Y$, bzw. $Z - A_2 - X - A_2 - Z$, indem bei den mit gleichem Index versehenen Gruppen die unmittelbare Umgebung gleich ist, die weiter entfernten Radikale aber nur einen wenig verschiedenen Einfluss auf den Farbenton ausüben werden; die Nüance jener unsymmetrischen Verbindung ist daher annähernd gleich derjenigen einer Mischung der beiden zugehörigen symmetrischen. Besitzen also zunächst die letzteren gleiche Farbe, so muss auch die unsymmetrische dieselbe zeigen, wie folgende Beispiele bestätigen:

1. Farben der Schwefelsäurelösungen.

Benzidin-A²-Sulfanils. „ „ Naphtions. Asymmetrische Verbindung	blau
Tolidin-A²-αNaphtolsulfos. N. W. „ „ Naphtions. Asymmetr. Verb.	blau

Dianisidin-A^2-αNaphtholsulfos. N. W.	blau
„ „ Naphtions.	
Asymmetr. Verb.	
2. Faserfärbungen.	
Benzidin-A^2-Naphtylaminsulfos. S.	rot
„ „ „ „ „ Br.	
Asymmetr. Verb.	
Diamidostilbendisulfos.-A^2-βNaphtol	violett
„ „ „ „ αNaphtylamin	
Asymmetr. Verb.	

Liegen die Farben, also auch die Absorptionsbanden der beiden symmetrischen Verbindungen, nahe bei einander, so kann man ohne merklichen Fehler statt der beiden Banden eine einzige annehmen, deren Maximum aber zwischen denen der Komponenten liegt; die Farbe der Mischung beider, also auch die der zugehörigen unsymmetrischen Verbindung, liegt daher in diesem Falle zwischen denen der beiden symmetrischen [1]), wie die folgenden Angaben bestätigen:

1. Farben der Schwefelsäurelösungen.	
Tolidin-A^2-Resorcin	violett
„ „ Naphtions.	blau
Asymmetr. Verb.	„
Diamidostilbendisulfos.-A^2-βNaphtol	violett
„ „ „ „ αNaphtylamin	blauviolett
Asymmetr. Verb.	blau [2])
2. Faserfärbungen.	
Benzidin-A^2-Sulfanils.	grüngelb
„ „ Naphtions.	rot
Asymmetr. Verb.	„
Benzidin-A^2-αNaphtolsulfos. N. W.	violett
„ „ Naphtions.	rot
Asymmetr. Verb.	rotviolett
Tolidin-A^2-Resorcin	rotbraun
„ „ Naphtions.	rot
Asymmetr. Verb.	„

[1]) Da die Intensität der Farbe und Absorption (auf äquimolekulare Mengen bezogen) bekanntlich meist mit ihrer Tiefe, bezw. ihrer Verrückung nach Rot zunimmt, so muss die resultierende Bande der weniger brechbaren Partialbande, die resultierende Farbe also der tieferen Partialfarbe näher liegen (1.—3. Beispiel).

[2]) Eine unmittelbare Vergleichung dieser drei Farbstoffe zeigte, dass die Lösungsfarbe der symmetrischen Verbindungen blau, bezw. rötlichviolett, die der unsymmetrischen blau mit einem Stich ins Violette ist, die Regel also keine Ausnahme erleidet.

Tolidin-A^2-αNaphtolsulfos. N. W.	violettblau
„ „ Naphtions.	rot
Asymmetr. Verb.	rotviolett
Dianisidin-A^2-αNaphtolsulfos. N. W.	blau
„ „ Naphtions.	bläulichrot
Asymmetr. Verb.	violett

Da die Farben der asymmetrischen Disazoverbindungen und allgemein aller dichromophoren Verbindungen mit zwei gleichen, aber ungleich beeinflussten, oder mit zwei ungleichen Chromophoren Gemische sind, so werden sie naturgemäss auch nicht mehr den allgemeinen Gesetzen der monochromophoren gehorchen, und man muss zu deren Bestätigung die Absorptionsbanden der beiden Chromophore getrennt verfolgen. Liegen dieselben genügend weit voneinander entfernt, so ist eine solche getrennte Untersuchung leicht ausführbar, und man wird dann aus den Änderungen der Absorption stets einen Schluss auf die Änderung der Konstitution ziehen können. Die Beantwortung der Frage z. B., in welche der beiden Amine oder Phenole: Y oder Z einer Disazoverbindung: $Y - A_1 - X - A_2 - Z$ ein neuer Substituent eingetreten, oder aus welcher derselben ein vorhandener eliminiert ist, wird sich aus der stärkeren Absorptionsverschiebung der jener Substitution benachbarten Azogruppe einfach entscheiden lassen. Liegen die Banden dagegen näher aneinander, so kann auch die Untersuchung der Spektren zu irrtümlichen Schlüssen führen und hat thatsächlich dazu geführt. So fanden C. Liebermann und St. v. Kostanecki[1]) bei der spektroskopischen Untersuchung der Oxyanthrachinone, dass die Spektren derselben durchaus verschiedene Charaktere zeigen: einige Dioxyanthrachinone (Chinizarin und Anthrarufin) geben drei scharf ausgeprägte Banden, andere zwei weniger scharfe, noch andere endlich nur einfache Auslöschungen. Auch der Eintritt von Methyl und Hydroxyl für Wasserstoff bewirkt eine Verrückung des Spektrums bald nach Rot, bald nach Violett. Diese auffallenden Anomalien erklären sich nun grösstenteils, wenn man beachtet, dass die Absorption der Anthracenfarbstoffe sehr wahrscheinlich von den mittleren Kohlenstoffatomen herrührt. Beim (farblosen) Anthracen und Anthracenhydrür liegt dieselbe im Ultraviolett; beim Übergang zum (gelben) Anthrachinon rückt sie ins sichtbare Spektrum; durch Substitution von (hier bathochromen) Hydroxylgruppen wird die Absorption noch weiter nach Rot verschoben. Ist die Beeinflussung beider Kohlenstoffatome gleich,

CH_2 CH_2 1 2 3 4 5 6 7 8

[1]) Ber. 19, 2327. 1887.

wie beim 1·4-(Chinizarin), 1·5-(Anthrarufin) und 2·6-(Anthraflavinsäure)-Dioxyanthrachinon, so tritt das aus drei Banden bestehende Spektrum deutlich hervor[1]; bei allen anderen Derivaten muss man das Spektrum als Übereinanderlegung zweier verschiedenen Partialspektren (der beiden Kohlenstoffatome) auffassen, woraus sich die Verwaschenheit desselben erklärt. Berücksichtigt man nur die Verbindungen mit gleich beeinflussten Farbatomen, so zeigt sich, dass die durch Substitution von Hydroxyl bewirkte Verrückung der Absorption nach Rot in normaler Weise mit der Annäherung an die mittleren Kohlenstoffatome wächst; denn die Banden des Anthrarufins (1·5) liegen beträchtlich weiter nach Rot, als die der Anthraflavinsäure (2·6). Versucht man dagegen die Verbindungen mit ungleich beeinflussten Chromophoren zu benutzen, so ergeben sich Widersprüche; denn da man nicht die einzelnen übereinandergelagerten Banden getrennt beobachten kann, sondern lediglich die Summen ihrer Absorption, und auch stets nur die Maxima derselben genauer bestimmt, so kann man leicht statt einer Verrückung des einen Partialspektrums nach einer Richtung eine scheinbare Verschiebung des Gesamtspektrums nach der entgegengesetzten finden.

6. Schluss.

Wie bereits oben erwähnt, besitzt man nach den Ergebnissen dieser Untersuchung in der Farbe oder der Absorption der monochromophoren Verbindungen ein neues Mittel, um die Konstitution unbekannter Verbindungen zu bestimmen. Beachtet man, dass sich aus jeder aromatischen Verbindung, die eine Amido-, oder wenigstens eine darin überführbare Gruppe enthält, stets leicht eine ganze Reihe von Azoderivaten erhalten lässt, so erkennt man auch die grosse Ausdehnung, deren die Methode fähig ist. Als Amine oder Phenole, mit denen die unbekannten diazotierten Amine bei ihrer Strukturanalyse zu kombinieren sind, empfehlen sich besonders die stark bathochrom wirkenden, wie z. B. β-Naphtylamin, weil die Unterschiede der Nüance für dieselbe Strukturänderung bei zunehmender Tiefe bedeutender und auch die Absorptionsbanden mit ihrer Verrückung nach Rot, wie bereits erwähnt, allmählich schärfer zu werden scheinen[2].

[1] Bei der Anthraflavinsäure bemerkten die Autoren allerdings nur eine scharfe Bande; es erklärt sich dies jedoch daraus, dass die beiden andern bereits in dem schwerer zu untersuchenden blauen und violetten Teile des Spektrums liegen und auch die Schärfe der Banden bei ihrer Verrückung nach Violett stets abnimmt.

[2] Diese Regel erklärt sich dadurch, dass die einzelnen Absorptionsbanden eines Spektrums nicht um die gleiche Wellenlängendifferenz verrückt werden, sondern die brechbareren schwächer, wodurch sie bei einer Verschiebung nach Rot gleichzeitig auseinanderrücken.

Die Bestimmung der Nüancenänderungen kann entweder durch direktes Vergleichen der betreffenden Farben oder auf Grund einer Farbenskala, etwa der „internationalen Skala“ von Radde oder der Farbentafeln von Chevreul[1]) geschehen. Die bisher gebräuchliche Methode der rein subjektiven Bestimmung des Farbentons führt dagegen zu nicht unbedeutenden Fehlern; nicht allein, dass dieselbe Nüance von verschiedenen Beobachtern ganz verschieden beurteilt werden kann, auch derselbe Beobachter fasst sie, selbst bei grosser Übung in der Farbenbestimmung, zu verschiedenen Zeiten keineswegs gleich auf, wie die vorstehende Untersuchung lehrt; von Einfluss scheinen besonders die Farben, die er zu gleicher Zeit oder kurz vorher betrachtet, und die Beleuchtung zu sein.

Als Mass der Absorption wäre zweckmässig nicht die Lage ihres Maximums zu wählen, die sich bei verwaschenen oder weit im Rot oder Violett liegenden Banden gar nicht oder nur sehr ungenau bestimmen lässt, sondern rationeller etwa die Wellenlänge, bei der die Absorption eine bestimmte Intensität erreicht hat. Da mit der Verrückung der Banden nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums im allgemeinen zugleich ihre Intensität zunimmt, so muss man, um nicht die Differenz, sondern die Summe beider Wirkungen zu erhalten, die erwähnte Absorptionsgrenze stets am weniger brechbaren Ende der Banden messen. Bei der Schnelligkeit und Sicherheit, mit der diese photometrische Bestimmung auch vom praktischen Chemiker nach geringer Übung ausgeführt werden kann, wird diese Methode sogar der langwierigeren, grössere theoretische Kenntnisse und experimentelle Geschicklichkeit voraussetzenden, häufig aber gänzlich versagenden Methode des elektrischen Leitungsvermögens vorzuziehen sein. Übrigens liesse sich auch die experimentelle Bestimmung der Absorptionsgrenze dadurch noch weiter vereinfachen, dass man von dem unbequemen Spektralphotometer absieht und ein einfaches Spektroskop mit geteiltem Spalt benutzt, dessen beide (unbeweglichen) Hälften ein bei allen Apparaten konstantes Breitenverhältnis besitzen. Man bringt dann äquimolekulare Lösungen der Monoazofarbstoffe in einem Schulzschen Absorptionsgefäss vor den Spalt und dreht das Okularrohr mittelst einer Mikrometerschraube soweit von Rot nach Violett hin, bis die von den (fest angebrachten) Schiebern abgegrenzten beiden Spektralbezirke dieselbe Intensität zeigen. Die an der (vorher abzublendenden) Skala abgelesene Stellung der Schieber giebt dann die gesuchte Lage der Absorptionsgrenze an.

[1]) Des couleurs. Paris 1864.

Als Lösungsmittel ist, wie bereits in der Einleitung erwähnt, die konzentrierte Schwefelsäure am geeignetsten, schon weil bei ihr die Farbenunterschiede isomerer Verbindungen unvergleichlich auffallender sind, als bei andern Medien. Allerdings liesse sich einwerfen, dass die Säure chemisch auf die Farbstoffe einwirken und dadurch Anlass zu Anomalien geben könnte, indem sie sich an die Stickstoffatome der Azo- oder der Amidogruppe anlagert. Da man aber wohl annehmen darf, dass in diesem Falle die Anlagerung bei sämtlichen Azo- und Amidogruppen stattfindet, so ist dieselbe ohne Einfluss auf das Resultat der obigen Untersuchungen; die Farbstoffe enthalten dann eben alle die veränderte Azogruppe, und die Farbenänderung rührt von der Amidogruppe mit angelagerter Säure und nicht von ersterer allein her.

Bevor ich die Arbeit schliesse, möchte ich noch darauf aufmerksam machen, dass der oben angegebene Zusammenhang zwischen Absorptions- und Farbenänderung auch bei den komplizierteren Spektren der anorganischen Verbindungen im allgemeinen vorhanden zu sein scheint, vorausgesetzt natürlich, dass man nur Verbindungen mit einem Farbatom berücksichtigt. Es wäre demnach eine lohnende Arbeit, den Einfluss der verschiedenen Versuchsfaktoren auf die Nüance einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen; ich erinnere nur an die Änderungen des Farbentons:

bei zunehmendem Atomgewicht der gefärbten Elemente innerhalb derselben Mendelejeffschen Gruppe entweder in isoliertem Zustande (z. B. Fl: farblos, Cl: grüngelb, Br: braunrot, J: violett) oder in analogen Verbindungen (z. B. ZnS: weiss, CdS: gelb, HgS: rot; P^2S^3: weiss, As^2S^3: gelb, Sb^2S^3: rot),

bei zunehmendem Atomgewicht der mit demselben gefärbten Element verbundenen Elemente derselben Gruppe (z. B. P^2O^3 und P^2O^5: weiss, P^2S^3 und P^2S^5: gelb, P^2Se^3 und P^2Se^5: rot; $CoCl^2$: blau, $CoBr^2$: blaugrün, CoJ^2: grün),

bei zunehmender Valenz desselben gefärbten Elementes in analogen Verbindungen (z. B. $Mn(OH)^2$: weiss, $Mn(OH)^3$: braun; Bi^2O^3: gelb, Bi^2O^5: rot),

bei analogen chemischen Änderungen der Verbindungen, wie Anlagerungen (z. B. $CuCl^2$ und $CuBr^2$: braunschwarz*, $CuCl^2 . 2NH^3$ und $CuBr^2 \cdot 3NH^3$: grün, $CuCl^2 \cdot 6NH^3$ und $CuBr^2 \cdot 5NH^3$: blau; $CuCl^2$: braunschwarz*, $CuCl^2 \cdot 2C^5H^5N$: grünlichblau), Abspaltungen (z. B. $Pb(OH)^2$ und $Zn^2(OH)^6$: weiss, PbO und Zn^2O^3: gelb; $Cu^2(OH)^2$: gelb, Cu^2O: rot) und Substitutionen (z. B. WCl^6: violett, $WO \cdot Cl^4$: rot, $WO^2 \cdot Cl^2$ und WO^3: gelb),

und endlich bei rein physikalischen Änderungen, z. B. der Temperatur (ZnO und Sb^2O^4 kalt: weiss, heiss: gelb; $BaCrO^4$ kalt: gelb, heiss: orange; As^2S^2 kalt: orange, heiss: rot).

So sind z. B. die Farben der in verdünnter wässriger Lösung vorhandenen Hydrate (nach der älteren Wüllner-Rüdorffschen Hypothese) oder freien Ionen (nach der neueren von Clausius-Arrhenius) stets höher als die der Anhydride, bzw. der nicht dissociierten Molekeln, in welche jene bei zunehmender Konzentration und Temperatur, bei Zusatz farbloser, chemisch indifferenter Verbindungen und beim Ändern des Lösungsmittels übergehen:

Ion	Hydrat- / Ionen- Farbe	Anhydrid- / Molekular- Farbe verschiedener Salze
$(UO^2)^{II}$	gelb	orange
Fe^{III}	gelblichweiss	orange, rot
Au^{III}	gelb	rotgelb, braunrot
Co^{II}	rot	blau, grün
Cr^{III}	violett	grün
Cu^{II}	blau	grün, braun*
Ni^{II}	blaugrün	„ „

Ferner ändert sich auch die Farbe der wasserfreien Lösungen mit den Versuchsbedingungen, und zwar scheint deren Nüance allgemein mit zunehmender Konzentration und Temperatur [1]) und beim Zusatz farbloser, chemisch indifferenter Verbindungen tiefer zu werden. Durch den rein physikalischen Einfluss der Versuchsbedingungen sind vielleicht auch die Farbenänderungen der Azofarbstoffe beim Verdünnen der schwefelsauren Lösung mit Wasser zu erklären. Entsprechend der Regel, dass Zusatzverbindungen (in diesem Falle: H^2SO^4) die Nüance vertiefen, müsste die konzentrierte Lösung stets tiefer sein, als die verdünnte, womit auch die folgenden Angaben im allgemeinen übereinstimmen:

	Lösungsmittel: H^2SO^4	$H^2SO^4 + xH^2O$
1. Monoazoverbindungen.		
Amidobenzol	gelbbraun	rot [2])
Anilin-A-Dimethylanilin	gelb	„ [2])

[1]) So wird z. B. die violette Farbe der Jodlösung in Schwefelkohlenstoff bei starker Abkühlung in Rot erhöht (E. Wiedemann, Ber. Soc. Erlangen 1887) und umgekehrt die braune der Lösung in Fettsäureestern durch Erhitzen auf 80° in Violett vertieft (O. Liebreich, Wied. Ann. **41**, 300. 1890). Ähnlich geht die blauviolette Nüance der alkoholischen $CoCl^2$-Lösung bei starker Abkühlung (durch feste Kohlensäure und Äther) in das höhere Rot über (unveröffentlichte Beobachtung).

[2]) Da diese anormalen Farbstoffe auffallender Weise sämtlich in konzentrierter Säure die höchste Farbennüance (gelb) besitzen, so liegt bei ihnen sehr wahrscheinlich der bereits auf Seite 111, Anm. vorausgesehene Ausnahmefall vor.

	Lösungsmittel: H^2SO^4	$H^2SO^4 + xH^2O$
Anilin-A-Phenylendiamin	braungelb	kirschrot[1]
Sulfanils.-A-Resorcin	gelb	rötlichgelb[1]
Amidoazotoluoldisulfos.	gelbbraun	fuchsinrot[1]
m-Nitranilin-A-βNaphtoldisulfos. R.	orangegelb	gelb
Anilin „ „ „	kirschrot	rotgelb
Toluidin „ „ „	„	gelbrot
Xylidin „ „ „	„	rotgelb
Naphtions. „ „ „	fuchsinrot	gelbrot
βNaphtylaminsulfos. Br.-A-αNaphtolsulfos. N. W.	„	„
Naphtions.-A-βNaphtolsulfos. B.	rotviolett	„
Metanils.-A-Diphenylamin	violett	rot
m-Amidobenzoës.-Diphenylamin	„	fuchsinrot
αNaphtylamin-A-Phenol	„	„
α „ „ αNaphtoldisulfos.	„	rot
α „ „ β „ „ G.	„	scharlachrot
Naphtions.-A-αNaphtolsulfos. N. W.	violett	fuchsinrot
„ „ β „ S.	„	rot
„ „ β „ disulfos. R.	„	fuchsinrot
„ „ β „ trisulfos.	„	„
αNaphtylamin-A-αNaphtoldisulfos. Sch.	blau	„
α „ „ β „ „ R.	„	„
Toluidinsulfos.-A-Diphenylamin	gelbgrün*	violett
2. Farben der symmetrischen Disazoverbindungen.		
Sulfanils.-A²-αNaphtol	violett	gelbbraun
Xylidinsulfos.-A²-αNaphtol	„	rot
Diamidostilbendisulfos.-A²-Naphtylaminsulfos. D.	„	braun
Benzidin-A²-αNaphtolsulfos. N. W.	blau	violett
„ „ „ „ Sch.	„	„

Ebenso wie die soeben besprochenen Lösungen der gefärbten Körper in Flüssigkeiten verhalten sich nun auch die sogenannten „festen Lösungen“[2]). Wie bei jenen derselben Änderung des Lösungsmittels eine Verschiebung der Absorptionsbanden, bzw. eine Änderung des Farbentons in demselben Sinne entspricht, so lässt sich an über 100 Azofarbstoffen, auf deren Wiedergabe ich hier verzichten muss, nachweisen, dass die Nüance der Schwefelsäurelösung stets (mit einer einzigen Ausnahme, die jedoch unter die oben erwähnten fällt) tiefer ist, als diejenige der „Lösung in der Faser“. Ebenso entspricht der Vertiefung des Farbentons flüssiger Lösungen bei zunehmender Konzentration eine analoge der krystallisierten Hydrate bei abnehmendem Krystallwassergehalt, wie folgende nur aus Fe^{III}-, Co^{II}-, Cu^{II}-Salzen zusammengestellte Tabelle beweist:

[1]) S. vorige Seite, Anm. 2. [2]) van't Hoff, diese Zeitschr. **5**, 322. 1890.

	H^2O	Nüance	H^2O	Nüance	H^2O	Nüance
$FeCl^3$	12	gelb	6	dunkelrotgelb	0	rot
$CoCy^2$	3	braungelb	0	blau	—	—
$CoCl^2$	6	rosenrot	2	rotviolett	1	schwachviolett
					0	blassblau
K^4CoCy^6	1	rot	0	amethystfarben	—	—
$CoBr^2$	6	purpurrot	2	blau	0	grün
$CuJ^2.2NH^3 + 2AmJ$	6	violettschwarz	2	dunkelgrün	—	—
$CuSO^4.4C^5H^5N$	3	himmelblau	0	hellgrün	—	—
$CuSnO^3$	4	hellblau	3	grün	—	—
$CuSO^4 + K^2SO^4$	6	„	0	„	—	—
$Cu(NO^3)^2$	3	blau	0	grünlichweiss	—	—
$CuSiO^3$	2	blaugrün	1	smaragdgrün	—	—

Dasselbe scheint für die Alkoholate zu gelten:

	$C^2H^5.OH$	Nüance	$C^2H^5.OH$	Nüance
$CaCl^2.2C^6H^5.NH^2$	2	rot	0	blau

Analog sollten auch die Doppelsalze eines gefärbten Metalls eine tiefere Farbe zeigen, als die einfachen (konstanten Wassergehalt vorausgesetzt); jedoch ist dieser Übergang nur dann mit dem Zusatz farbloser Salze zur Lösung eines gefärbten genau zu vergleichen, wenn die Konzentration des gefärbten Salzes, bezogen nicht auf dasselbe Wassergewicht, sondern auf dasselbe Volum der festen Lösung, für das einfache und das Doppelsalz dieselbe wäre, was sich aus dem spezifischen Gewicht der Krystalle leicht feststellen lässt, wahrscheinlich aber nur selten der Fall ist. Immerhin zeigen die folgenden Beispiele doch bis auf eine Ausnahme die erwähnte Beziehung, obwohl bei einzelnen sogar der Wassergehalt des Doppelsalzes grösser ist:

	x	H^2O	Nüance	x	H^2O	Nüance
$FeF^3 + xNaF$	0	0	farblos	2	0	gelb
$Co^3(PO^4)^2 + xNa^2HPO^4$	0	1	hellrot	2	8	blau
$2CoS^2O^3 + xNa^2S^2O^3$	0	12	dunkelrot	5	25	dunkelblau
$CuCl^2 + xAmCl$	0	2	blaugrün	2	2	blau!
$+ xCdCl^2$	0	2	„	1	4	grün
$Co(NO^2)^2 + xKNO^2$	1	1	dunkelgrün	2	1	gelb*

Die Ergebnisse der vorstehenden Untersuchungen lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Einer Verrückung der Absorption von Violett nach Rot entspricht im allgemeinen die Farbenänderung: Grüngelb, Gelb, Orange, Rot, Rotviolett, Violett, Blauviolett, Blau, Blaugrün etc. („Vertiefung des Farbentons"), einer Verrückung von Rot nach Violett die umgekehrte („Erhöhung").

2. Die Atome und Atomgruppen bewirken bei ihrem Eintritt in die Molekel eine — für die Verbindungen desselben Chromophors und dasselbe Lösungsmittel — charakteristische Vertiefung („bathochrome Gruppen") oder Erhöhung (hypsochrome) des Farbentons.

3. Die Kohlenwasserstoffradikale wirken stets bathochrom; in homologen Reihen nimmt daher die Nüance mit dem Molekulargewicht an Tiefe zu.

4. Ebenso wächst die farbenändernde Wirkung der Elemente derselben Mendelejeffschen Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht.

5. Wasserstoffaddition ist stets mit einer Erhöhung der Farbe verbunden.

6. Die Erhöhung, bzw. Vertiefung des Farbentons (die Verrückung der Absorption nach Violett, bzw. Rot) durch Substitution von hypso-, bezw. bathochromen Gruppen oder durch Anlagerung, bzw. Abspaltung von Wasserstoff ist um so bedeutender, je näher die chemische Umsetzung dem Chromophor stattfindet. Die durch die Strukturformeln gegebenen Entfernungen der Atome voneinander entsprechen im allgemeinen ihren wirklichen Abständen; bisweilen scheinen jedoch in den Biderivaten des Benzols die Substituenten in *p*-Stellung einander näher zu sein, als in *m*-.

7. Diese Regeln gelten nur für „monochromophore" Verbindungen und für solche „dichromophoren", deren beide Farbgruppen gleich sind und auch von den Nachbaratomen in gleicher Weise beeinflusst werden. Die Farbe einer unsymmetrischen Disazoverbindung vom Schema: $Y - A - X - A - Z$ ist annähernd gleich derjenigen einer Mischung der beiden zugehörigen symmetrischen: $Y - A - X - A - Y$ und $Z - A - X - A - Z$.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Witt und Herrn Dr. Schultz für die wertvolle Unterstützung, die sie mir besonders bei der Prüfung der Ausnahmen von den allgemeinen Gesetzmässigkeiten in entgegenkommendster Weise haben zu teil werden lassen, auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Über die Löslichkeit von Mischkrystallen.

Von

W. Nernst.

Vor einiger Zeit[1]) wies ich gelegentlich darauf hin, dass das Gesetz über die relative Löslichkeitserniedrigung, welche ein Lösungsmittel durch Zusatz eines fremden Stoffes einem zweiten gegenüber erfährt, im Sinne der van't Hoffschen Theorie der „festen Lösungen" ohne weiteres auf die Beeinflussung der Löslichkeit eines Salzes durch isomorphe Beimengungen zu übertragen sei; ich wollte durch diese Bemerkung, welche ich übrigens schon vor längerer Zeit in einer demnächst erscheinenden Einleitung zur theoretischen Chemie (allgemeiner Teil von Dammers Handbuch der anorganischen Chemie S. 271) näher ausgeführt habe, andeuten, dass nach dieser Methode sich möglicherweise Molekulargewichtsbestimmungen von in fester Lösung befindlichen Substanzen anstellen liessen.

Was ein von Herrn Roozeboom[2]) gegen diese Auffassung geäussertes Bedenken anbelangt, wonach der direkten Übertragung des Gesetzes über die relative Erniedrigung der Lösungstension die Löslichkeit der isomorphen Beimengung entgegen stände, so möchte ich darauf hinweisen, dass es zur Ableitung dieses Gesetzes keineswegs der Voraussetzung bedarf, dass der hinzugesetzte fremde (die Löslichkeit erniedrigende) Stoff im zweiten Lösungsmittel unlöslich sei; nur der Einfachheit willen führte ich sie ein, nicht ohne zu betonen, dass diese Voraussetzung unwesentlich sei, wie man sich leicht überzeugen könne[3]). Ich war also wohl vollkommen berechtigt, das Gesetz der relativen Löslichkeitserniedrigung auch auf Mischkrystalle zu übertragen, bei denen dem „gelösten Bestandteil" eine merkliche Löslichkeit im Wasser zukommt.

Herr Roozeboom bemerkt ferner bezüglich meiner Untersuchungen über die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln: „Die einfachen Schlüsse, zu denen Nernst kommt, sind nur gültig, wenn die gegenseitige Löslichkeit der zwei Flüssigkeiten vernachlässigt werden kann. Deshalb würden sie sich schon eher auf Mischkrystalle anwenden

[1]) Diese Zeitschr. 6, 577. 1890. [2]) Diese Zeitschr. 8, 516.
[3]) Diese Zeitschr. 6, 20; vgl. auch 8, 114.

lassen, wenn man statt der zweiten Flüssigkeit den Hauptbestandteil der Mischkrystalle nimmt und dieser Körper wenig löslich ist"; hiergegen möchte ich jedoch daran erinnern, dass sich die Teilungsgesetze ganz gut auf die Verteilung eines Stoffes zwischen Wasser und Äther, also zwei sich nicht unbeträchtlich lösende Flüssigkeiten, anwenden liessen.

Thatsächlich gelangt man denn auch durch Anwendung des Gesetzes über die relative Löslichkeitserniedrigung und des Verteilungssatzes zu Formeln, welche sich mit den Entwickelungen Roozebooms decken und sie in einigen Punkten erweitern, wie aus den nachfolgend mitgeteilten Betrachtungen hervorgehen wird.

Der Gleichgewichtszustand zwischen einer festen und flüssigen Lösung, deren jede beliebig viel fremde Stoffe in verdünnter Lösung enthalten mögen, wird nämlich durch folgende Gesetze geregelt, von denen das erste die Moleküle des Lösungsmittels, das zweite die in Lösung befindlichen betrifft.

1. Gesetz der relativen Erniedrigung der Löslichkeit (Lösungstension); hiernach muss die Löslichkeit des Hauptbestandteils in der festen Lösung um so stärker abnehmen, je grösser die Molekülzahl des fremden Zusatzes in der festen Lösung ist; als „Löslichkeit" gilt die Konzentration der nicht dissociierten Moleküle oder das Produkt der Konzentrationen der Ionen, erhoben je in die sovielte Potenz, als die Anzahl beträgt, in der jedes einzelne Ion aus dem nicht dissociierten Moleküle sich abspaltet. Letzteres Produkt kann aus dem Grunde statt der Löslichkeit eingeführt werden, weil es nach den Dissociationsgesetzen der Konzentration der nicht dissociierten Moleküle proportional ist und der Proportionalitätsfaktor in dem Ausdruck für die relative Löslichkeitserniedrigung sich heraushebt. Es ist aber keineswegs notwendig, dass die nicht dissociierten Moleküle den Hauptbestandteil bilden.

2. Verteilungssatz. Zwischen den Konzentrationen einer beliebig herausgegriffenen (elektrisch neutralen) Molekülgattung in der festen und in der flüssigen Lösung besteht Proportionalität.

Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so führt die einfache Anwendung der van't Hoffschen Formel

$$\frac{d \cdot lnK}{dT} = \frac{2q}{T^2}$$

einerseits zur Berechnung der Lösungswärme des festen Lösungsmittels aus der Änderung seiner (auf Freiheit fremden Zusatzes reduzierten) Löslichkeit, andernseits zur Berechnung der beim Übergange der

gelösten Molekülgattungen von einer Phase in die andere auftretenden Wärmetönungen aus der Änderung des Teilungskoeffizienten mit der Temperatur.

Wie ich schon früher[1]) betonte, gilt der Teilungssatz nur für elektrisch neutrale Molekülgattungen; ich begnügte mich bisher mit einer Andeutung der Modifikation, welche er bei seiner Anwendung auf Ionen erfährt, weil ein Gleichgewichtszustand zwischen zwei elektrolytisch leitenden Phasen noch nicht studiert worden ist. Nun aber, wo wir im Gleichgewichte zwischen fester und flüssiger Salzlösung einen Fall vor uns haben, wo zwei elektrolytisch leitende, also freie Ionen enthaltende Phasen miteinander in Berührung sind, sei ein Eingehen auf die hierdurch bedingte Erweiterung des Verteilungssatzes gestattet.

Die auf der Basis einer reichhaltigen Erfahrung begründete Annahme, dass jedes freie Ion bezüglich seiner Beteiligung an einem chemischen Gleichgewichtszustande wie jede andere Molekülgattung zu behandeln ist, führt in unserem Falle zu der Annahme, dass jedes Ion einen spezifischen Teilungskoeffizienten wie jede andere Molekülgattung besitzt. Nehmen wir nun etwa den einfachen Fall an, ein positives und ein negatives Ion verteile sich zwischen zwei Phasen und besitze je einen Teilungskoeffizienten, welcher für beide einen mehr oder weniger verschiedenen Wert besitzt. Dies würde zur Folge haben, dass die positiven und negativen Ionen in den beiden Phasen mehr oder weniger verschiedene Konzentrationen annehmen würden, wenn allein die aus der Existenz spezifischer Teilungskoeffizienten entspringenden Kräfte in Wirkung träten. Nun aber hat eine Verteilung der Ionen in anderem Verhältnis als derjenigen, welche der elektrischen Äquivalenz entspricht, das Auftreten elektrischer Ladungen zur Folge, oder es wird, mit anderen Worten, zwischen den beiden Phasen eine elektrostatische Potentialdifferenz (elektromotorische Kraft) wirksam; die bekannten Gesetze der Anordnung elektrostatischer Ladungen führen dann zu dem Endergebnis, dass im Innern der beiden Phasen keine freie Elektrizität sich befindet, oder dass, mit anderen Worten, die Ionen in beiden Phasen in elektrisch äquivalenter Menge vorhanden sind, und dass an ihrer Berührungsfläche sich eine elektrostatische Doppelschicht ausbildet.

Entwickeln wir die Gleichungen, zu welchen die soeben dargelegte Anschauung führt, an der Hand eines speziellen Falles; es sei eine feste Lösung, gebildet aus einem binären Salze als Lösungsmittel und

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, 36. 1890.

aus einem gleichen als gelösten Stoffe, in Berührung mit seiner flüssigen Lösung. Der osmotische Partialdruck der vier Ionen betrage in der wässerigen Lösung p_1, p_2, p_1', p_2' und in der festen Lösung π_1, π_2, π_1', π_2', wobei die gestrichelten Werte sich auf die negativen Ionen beziehen sollen; die Teilungskoeffizienten mögen bez. die Werte k_1, k_2, k_1', k_2' besitzen. Wenn keine Potentialdifferenz zwischen den beiden Phasen vorhanden wäre, so würden die Beziehungen

$$p_1 = k_1 \pi_1, \; p_2 = k_2 \pi_2, \; p_1' = k_1' \pi_1', \; p_2' = k_2' \pi_2' \tag{1}$$

bestehen; da ausserdem in jedem Falle der Bedingung, dass freie Elektrizität im Innern der beiden Phasen nicht auftreten kann, Genüge geleistet werden muss, so ergiebt sich

$$p_1 + p_2 = p_1' + p_2'; \; \pi_1 + \pi_2 = \pi_1' + \pi_2'; \tag{2}$$

die Gll. (1) und (2) sind aber nur dann mit einander verträglich, wenn

$$(k_1 - k_1')\pi_1' + (k_2 - k_2')\pi_2' + (k_1 - k_2)(\pi_1 - \pi_1') = 0 \tag{3}$$

Da dies im allgemeinen nicht der Fall sein wird, muss sich zwischen den beiden Phasen eine Potentialdifferenz E ausbilden, deren Wert sich auf folgendem Wege ergiebt.

Die gesuchte Potentialdifferenz entspricht der maximalen äusseren Arbeit (Änderung der freien Energie), welche geleistet werden muss, um die Elektrizitätsmenge (in Gestalt positiver Ionen) aus der einen in die andere Phase zu transportieren; diese Arbeit beträgt aber $RT ln \frac{p_1}{k_1 \pi}$, wenn der Transport durch das eine, und $RT ln \frac{p_2}{k_2 \pi}$, wenn der Transport durch das andere positive Ion besorgt wird; R bedeutet die Gaskonstante im elektrolytischen Mass. Somit folgt

$$E = RT ln \frac{p_1}{k_1 \pi_1} = RT ln \frac{p_2}{k_2 \pi_2}.$$

Die gleiche Rechnung für die negativen Ionen ergiebt, indem der Zeichenwechsel zu beachten ist,

$$E = RT ln \frac{\pi_1'}{k_1' p_1'} = RT ln \frac{\pi_2'}{k_2' p_2'}.$$

Man überzeugt sich leicht, dass aus obigen Gleichungen, wenn die Teilungskoeffizienten bekannt sind, und wenn man die Gll. (2) hinzunimmt, E sich eindeutig ergiebt. Ich möchte ferner hinzufügen, dass durch Kombination dieser Gleichungen mit den von mir für die umkehrbaren Elektroden angegebenen Formeln sich die vollständige Theorie der galvanischen Polarisation ergeben dürfte, worauf ich jedoch erst dann eingehen will, wenn es mir möglich geworden sein wird, einige Konsequenzen meiner Anschauung experimentell zu verfolgen.

Schliesslich seien die Messungen Roozebooms über die Löslichkeit von Thalliumchlorat, welches Kaliumchlorat als isomorphe Beimengung enthielt, unter dem Gesichtspunkte des Verteilungssatzes betrachtet, weil letzterer meiner Meinung nach in etwas anderer Weise gehandhabt werden muss, als von Roozeboom geschehen. Dass der Satz seine Anwendbarkeit verlieren sollte, wenn die betreffende Substanz in den beiden Phasen in total verschiedenem Molekularzustande vorkommt[1]), kann ich nicht zugeben; vielmehr wird seine Anwendbarkeit vielleicht gerade in diesem Falle am fruchtbarsten und bietet das meiste Interesse.

Bezeichnen wir die Konzentrationen der normalen Moleküle $KClO_3$ in der wässerigen Lösung mit c, die Molekülprozente dieses Stoffes in der festen Lösung mit x, so müsste sein

$$\frac{c}{x} = \text{konst.},$$

wenn das Kaliumchlorat in der festen Lösung ebenfalls in Gestalt normaler Moleküle vorhanden wäre (wie auch Roozeboom schliesst). Bestände das Kaliumchlorat in fester Lösung hingegen fast vollständig aus Doppelmolekülen, so würde

$$\frac{c}{\sqrt{x}} \text{ oder } \frac{c^2}{x} = \text{konst.}$$

sein, weil dann die Zahl der normalen Moleküle in der festen Lösung (die übrigens beliebig klein und praktisch gleich null sein darf) der Quadratwurzel aus der Konzentration x des Kaliumchlorats proportional sein müsste — ein Fall, den ich früher bei der Verteilung von Benzoësäure zwischen Benzol und Wasser experimentell realisiert habe. Bestände das Kaliumchlorat in der festen Lösung, um den anderen Grenzfall zu nehmen, fast ausschliesslich aus freien Ionen, so müsste entsprechend

$$\frac{c}{x^2} = \text{konst.}$$

sein. Die Berechnung der Zahlen Roozebooms ergiebt:

I. c	II. x	III. $1000\frac{c}{x^2}$	IV. $1000\frac{c}{x}$	V. $1000\frac{c^2}{x}$
0·0168	2·00	4·2	8·4	0·14
0·0873	12·61	0·55	6·9	0·60
0·1536	25·01	0·24	6·1	0·94

[1]) Vgl. Roozeboom l. c. 518; aus dieser Auffassung erklärt sich wohl auch die Bemerkung (l. c. 516), dass meine Theorie der Dampfspannung von Lösungen flüchtiger Stoffe von der Planckschen „wenig abweichend" sei; nur die erstere gestattet die Betrachtung auch desjenigen Falles, dass die Molekulargrösse der betreffenden Substanz in den beiden Phasen verschieden ist.

Einigermassen konstant bleibt nur der Ausdruck $\frac{c}{x}$; die anderen variieren ausserordentlich stark. Aus obigen Zahlen ist also zu schliessen, dass Kaliumchlorat in fester Lösung weitaus vorwiegend aus normalen Molekülen besteht; der Umstand, dass in Kolumne IV die Zahlen mit wachsendem c fallen, in V hingegen zunehmen, wäre dahin zu deuten, dass $KClO_3$ mit steigender Konzentration in der festen Lösung sich zu polymerisieren beginnt, doch möchte ich auf diesen Schluss in Anbetracht der Unsicherheit der c-Werte nicht zu grosses Gewicht legen.

Natürlich sind Schlussfolgerungen auf das Molekulargewicht hypothetischer Natur; daher möchte ich nicht unterlassen zu betonen, dass durch die interessanten Versuche Roozebooms folgendes Resultat unabhängig von jeder Hypothese sichergestellt zu sein scheint:

Die maximale äussere Arbeit, welche bei der Ausdehnung einer in verdünnter fester $TlClO_3$-Lösung befindlichen g-Molekel $KClO_3$ um einen bestimmten Bruchteil seines Volums gewonnen werden kann, ist annähernd ebenso gross, wie diejenige, welche bei der Ausdehnung einer g-Molekel eines idealen Gases um den gleichen Bruchteil (bei gleicher Temperatur) zu gewinnen ist.

Damit ist die Änderung der freien Energie, welche die Vereinigung eines Mischkrystalles mit weiteren Mengen des im Überschuss vorhandenen Bestandteils zu einem neuen homogenen Mischkrystall nach sich führt, einer einfachen Berechnung zugänglich gemacht. Den weiteren Untersuchungen Roozebooms über die Löslichkeit von Mischkrystallen darf man wohl mit grösster Spannung entgegen sehen; vielleicht wird es durch Anwendung anderer Lösungsmittel als Wasser möglich sein, den komplizierenden Einfluss der elektrolytischen Dissociation zu beseitigen.

Physik. Institut Göttingen, November 1891.

Zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse.

Von

O. Wiedeburg.

Auf Grund der modernen Anschauungen über das Wesen der Lösungen hat bekanntlich Herr Nernst[1]) eine Theorie der Hydrodiffusion aufgestellt, die dann von Herrn Planck[2]) noch verallgemeinert und erweitert wurde. Ich möchte im folgenden zunächst auf einen Fehler aufmerksam machen, der sich in diese Rechnungen eingeschlichen hat und das Ergebnis anscheinend nicht unerheblich beeinflusst. Veranlasst wurde derselbe dadurch, dass man die Betrachtung der Vorgänge zu frühzeitig auf sehr verdünnte Lösungen beschränkte. Rein mathematisch gesprochen lässt er sich folgendermassen kennzeichnen:

Von einer Funktion, etwa der Form

$$F(x) = f(x) \, . \, \varphi(x) + \psi(x)$$

ist im Laufe der Rechnung der Differential-Quotient nach x zu bilden; statt $F(x)$ kann man zwar bei kleinem x mit genügender Genauigkeit benutzen den Ausdruck:

$$F_1(x) = f(x) \, . \, \varphi(0) + \psi(0);$$

handelt es sich nun aber um den Grenzwert des Differential-Quotienten für verschwindendes x, so ist klar, dass man $F(x)$ selbst zu differentiieren und dann erst $x = 0$ einzusetzen hat. Die Anwendung von $F_1(x)$ wird in diesem Falle im allgemeinen zu fehlerhaften Resultaten führen.

Beachtet man diese selbstverständliche Regel, so ergeben sich die Endformeln der in Rede stehenden Theorie nicht in so einfacher Form, als sie bisher aufgestellt sind. Aufgabe des folgenden soll es sein, dies näher nachzuweisen.

Bei der Diffusion von Elektrolyten rühren die treibenden Kräfte teils vom osmotischen Druck her, teils von den elektrostatischen Wirkungen der Ionen-Ladungen. Es seien U und V die absoluten Geschwindigkeiten, die das Kation und Anion des gelösten Elektrolyts bei den

---

[1]) W. Nernst, diese Zeitschr. **2**, 613. 1888.

[2]) M. Planck, Wied. Ann. **39**, 161. 1890.

gegebenen Konzentrations- und Temperatur-Verhältnissen unter Einwirkung der beschleunigenden Kraft = 1 besitzen, es habe W die entsprechende Bedeutung für die unzersetzt wandernden Moleküle, seien ferner p, q, r die Partial-Drucke dieser drei Körperarten, d. h. die Normal-Komponenten der Bewegungsgrössen, die jede derselben infolge der fortschreitenden Bewegung in der Zeit 1 durch die Fläche 1 überträgt, dann ergiebt sich die während dt durch $d\sigma$ in Richtung der x-Axe übergetretene Molekülanzahl zu

$$dN = \left\{\frac{UV}{U+V}\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial x}\right) + W\frac{\partial r}{\partial x}\right\} d\sigma dt.$$

Nun legt man der rein formellen, mathematischen Behandlung der Diffusions-Erscheinungen ein Elementar-Gesetz zu Grunde von der Form:

$$dN = k\frac{\partial N}{\partial x} d\sigma dt,$$

wo N die Molekülzahl (für normales Molekulargewicht!) in der Volumeneinheit, und k, wie ich in meiner Dissertation[1]) näher ausgeführt, als Funktion von N anzusehen. Der Wert dieser „Diffusions-Funktion" ergiebt sich aus dem vorstehenden zu

$$k = \frac{UV}{U+V}\left(\frac{dp}{dN} + \frac{dq}{dN}\right) + W\frac{dr}{dN}.$$

Den Grenzwert dieser Grösse für $N = 0$, die „Diffusions-Konstante" K, kann man aus Versuchen mit verschieden konzentrierten Lösungen durch Extrapolation ermitteln; will man ihn aus obiger Formel berechnen, so ist klar, dass man p, q, r ganz allgemein als Funktionen von N kennen muss, um dann $\left(\frac{dp}{dN}\right)_{N=0}$ etc. zu bilden; es genügt nicht, von vornherein nach dem Boyleschen Gesetz $p = NRT$ zu setzen.

Nimmt man in Ermangelung tieferer Kenntnisse der Molekular-Konstitution die van der Waalssche Zustands-Gleichung an, setzt also

$$p = \frac{N_p RT}{1-B} - A_p, \text{ etc.},$$

so wird die Anwesenheit der Moleküle des Lösungsmittels die Grössen A und B unzweifelhaft beeinflussen. In welcher Weise dies geschieht, bedarf hier keiner eingehenden Erörterung; man kann im Anschluss an die Ausführungen des Herrn van der Waals setzen:

$$A_p = (a_{p,s}.N_s + a_{p,m}.N_m + a_{p,p}.N_p + a_{p,q}.N_q)N_p,$$

[1]) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 675. 1890.

A_q und A_r analog, ferner

$$B = b_s \,.\, N_s + b_m \,.\, N_m + b_p \,.\, N_p + b_q \,.\, N_q;$$

darin sind die a und b Konstanten, und N_s, N_m, N_p, N_q die auf die Volumeneinheit berechnete Anzahl der Lösungsmittel-Moleküle, der unzersetzten Moleküle und der freien Kationen und Anionen des gelösten Stoffes.

Führt man den Arrheniusschen Aktivitäts-Koeffizienten α ein, so ist:

$$N_p = N_q = \alpha N, \quad N_m = (1 - \alpha) N;$$

auch α ist als abhängig von N zu betrachten, ebenso N_s, wie die Volumen-Kontraktion der Lösungen zeigt; man hat also nun möglichst allgemein p, q, r als Funktionen von N dargestellt und kann die Differentiation vornehmen; es ergiebt sich:

$$\left(\frac{dp}{dN}\right)_{N=0} = RT \, \frac{\alpha_0}{1 - N_{s_0} b_s} - \alpha_0 \, a_{p,s} . N_{s_0},$$

$$\left(\frac{dq}{dN}\right)_{N=0} = RT \, \frac{\alpha_0}{1 - N_{s_0} b_s} - \alpha_0 \, a_{q,s} . N_{s_0},$$

$$\left(\frac{dr}{dN}\right)_{N=0} = RT \, \frac{1 - \alpha_0}{1 - N_{s_0} b_s} - (1 - \alpha_0) \, a_{m,s} . N_{s_0},$$

wo α_0 und N_{s_0} die Grenzwerte von α und N_s für $N = 0$. Die Diffusions-Konstante wird also

$$K = 2 \, \frac{U_0 V_0}{U_0 + V_0} \, RT \, \frac{\alpha_0}{1 - N_{s_0} b_s} - \frac{U_0 V_0}{U_0 + V_0} \, \alpha_0 \, (a_{p,s} + a_{q,s}) \, N_{s_0}$$

$$+ W_0 \,.\, RT \, \frac{1 - \alpha_0}{1 - N_{s_0} b_s} - W_0 (1 - \alpha_0) \, a_{m,s} \, N_{s_0};$$

die Annahme, dass bei unendlicher Verdünnung die Dissociation vollständig, also $\alpha_0 = 1$, vereinfacht den Ausdruck zu

$$K = 2 \, \frac{U_0 V_0}{U_0 + V_0} \, RT \, \frac{1}{1 - N_{s_0} b_s} - \frac{U_0 V_0}{U_0 + V_0} \, (a_{p,s} + a_{q,s}) \, N_{s_0}.$$

Die Entwicklungen der Herren Nernst und Planck ergeben dagegen für die Diffusions-Konstante den Wert

$$K' = \frac{2 \, U_0 V_0}{U_0 + V_0} \, RT.$$

Die Beziehung zwischen beiden Ausdrücken lässt sich, wenn man

$$F_p = \frac{1}{1 - N_{s_0} b_s} - \frac{a_{p,s} N_{s_0}}{RT}, \quad F_q = \frac{1}{1 - N_{s_0} b_s} - \frac{a_{q,s} N_{s_0}}{RT}$$

setzt, darstellen in der Form:

$$K = K' \cdot \frac{F_p + F_q}{2}.$$

Nun habe ich bereits früher nachgewiesen [1]), dass die nach der Nernstschen Formel berechneten Werte der Diffusions-Konstanten (K') bei einer Reihe von Salzen nicht übereinstimmen mit den von mir aus Wroblewskis und Schuhmeisters Versuchen abgeleiteten (K).

Folgende Tabelle zeigt dies:

Stoff	KCl	KJ	NH_4Cl	$NaCl$	NaJ
$10^7 K$	141·3	139·3	126	102·3	109·6
$10^7 K'$	168·6	168·6	167·2	133·8	136·6
K/K'	0·838	0·826	0·754	0·765	0·802

Es ergiebt sich hier durchgehend $K/K' < 1$. (Bei den Li-Salzen scheint eher Übereinstimmung zwischen K und K' zu bestehen.)

Diese Abweichung, für die ich damals keinen genügenden Grund angeben konnte [2]), dürfte jetzt im vorstehenden ihre Erklärung finden: Der Faktor $\frac{F_p + F_q}{2}$ ist wesentlich von 1 verschieden, und zwar muss der Einfluss der Grössen a (der Molekularkräfte) den der Grösse b (des Molekularvolumens) übertreffen.

Ich habe oben diese unmittelbaren Molekular-Eigenschaften in der von Herrn van der Waals eingeführten Form in Rechnung gezogen; es ist indes ersichtlich, dass das Resultat auch bei andern Formen (z. B. wenn man mit Herrn Lorentz [3]) B gleich einer homogenen Funktion 2. Grades der N setzte) ein ganz entsprechendes sein würde:

Will man nicht das einfache Boylesche Gesetz als Zustands-Gleichung gelöster Körper auch bei beliebig hohen Konzentrationen hinstellen, so wird sich ein Einfluss der Molekular-Eigenschaften selbst bei der Berechnung des idealen Grenzfalles unendlicher Verdünnung geltend machen.

Mit der Theorie der Hydrodiffusion im engsten Zusammenhang steht diejenige der elektromotorischen Kräfte der Flüssigkeits-Ketten,

---

[1]) l. c. am Schluss.

[2]) Im Referat über meine Arbeit (**7**, 95) glaubt Herr Nernst die Abweichungen aus der Unsicherheit der Beobachtungen und der Extrapolations-Rechnung erklären zu können; indes weicht gerade der aus Wroblewskis Versuchen berechnete Wert für $NaCl$ so bedeutend ab, trotzdem hier die Konzentrationsbestimmung sehr zuverlässig und auch sehr verdünnte Lösungen untersucht sind.

[3]) H. A. Lorentz, Wied. Ann. **12**, 127. 1881.

die gleichfalls von Herrn Nernst[1]) ausführlich entwickelt wurde. Auch hier ist an den Formeln eine entsprechende Abänderung vorzunehmen; man erhält für das Potentialgefälle in einer Lösung, deren Konzentration mit dem Orte (x) sich ändert, den Ausdruck

$$-\frac{\partial\varphi}{\partial x}=\frac{1}{\varepsilon}\,\frac{u\frac{dp}{dN}-v\frac{dq}{dN}}{u+v}\cdot\frac{1}{\alpha}\,\frac{d\log N}{dx}.$$

Die Berechnung der elektromotorischen Kraft wird also, solange man nicht eingehendere Annahmen über die Abhängigkeit der p, q, u, v, α von der Konzentration N machen kann, nur eine angenäherte sein können; man wird es dann schon als Bestätigung der Theorie ansehen dürfen, wenn die beobachteten und berechneten Werte nach Vorzeichen und Grössen-Ordnung übereinstimmen, und das ist bei den Nernstschen Versuchen wohl durchgehends der Fall. Die Theorie der Diffusion darf es als Beweis ihrer Gültigkeit auch hinstellen, dass sie die Abhängigkeit der Diffusions-Konstante von der Temperatur in so vorzüglicher Übereinstimmung mit den Beobachtungs-Ergebnissen berechnen lehrt.

Wie im vorstehenden für die Diffusion nachgewiesen wurde, dass bei ihrer Berechnung selbst im Grenzfall unendlicher Verdünnung von den unmittelbaren Molekular-Eigenschaften nicht abgesehen werden darf, so gilt ein gleiches auch für die Elektrolyse, für die durch die Überführungszahl gemessene Wanderung der Ionen.

Herr Riecke[2]) hat vor einiger Zeit die Molekular-Bewegung beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Lösung ganz nach der Anschauungsweise der kinetischen Gas-Theorie behandelt. Er erhält für die in der Zeit 1 unter dem Einfluss der elektromotorischen Kraft Z durch die Fläche 1 hindurchtretende Anzahl Ionen

$$Q_p=N_p\cdot\varepsilon\,\frac{l_p}{\mu_p u_p}\,Z,\qquad Q_q=N_q\cdot\varepsilon\,\frac{l_q}{\mu_q u_q}\,Z,$$

wenn μ, l, u, ε bezw. Äquivalentgewicht, mittlere Weglänge, mittlere Geschwindigkeit und elektrische Ladung des betreffenden Ions. Daraus ergiebt sich die Überführungszahl des Anions zu:

$$n=\frac{Q_q}{Q_p+Q_q}=\frac{\frac{l_q}{\mu_q u_q}}{\frac{l_p}{\mu_p u_p}+\frac{l_q}{\mu_q u_q}}.$$

[1]) W. Nernst, diese Zeitschr. 4, 129. 1889.
[2]) E. Riecke, diese Zeitschr. 6, 564. 1890.

Dieser Ausdruck erhebt jedenfalls für unendlich verdünnte Lösungen Anspruch auf strenge Gültigkeit: er lässt sich im Sinn der Gastheorie weiter entwickeln; man kommt dabei zu dem Ergebnis, dass, wenn man die unmittelbaren Molekular-Eigenschaften ausser Acht lässt, der **Grenzwert der Überführungszahl allein aus den Äquivalentgewichten der Ionen und dem Molekulargewicht des Lösungsmittels zu berechnen ist.**

Denn für die mittlere Weglänge hat man bekanntlich den Ausdruck:

$$l = \frac{4u}{sr},$$

wenn das Molekül mit der mittleren relativen Geschwindigkeit r sich gegen eine Fläche s bewegt; danach geht obige Formel für den Grenzwert von n über in:

$$n_0 = \frac{\frac{1}{\mu_q r_q}}{\frac{1}{\mu_p r_p} + \frac{1}{\mu_q r_q}} = \frac{1}{\frac{\mu_q r_q}{\mu_p r_p} + 1}.$$

Wenn nun noch u_s und μ_s mittlere Geschwindigkeit und Masse der Moleküle des Lösungsmittels bedeuten, so gelten für die relative Geschwindigkeit der Ionen gegen diese die Formeln:

$$r_p = \frac{3u_p^2 + u_s^2}{3u_p}, \quad \text{wenn } u_s < u_p,$$

$$r_p = \frac{3u_s^2 + u_p^2}{3u_s}, \quad \text{wenn } u_s > u_p,$$

$$r_p = \frac{4u_p}{3}, \qquad \text{wenn } u_s = u_p,$$

entsprechend für r_q; nach der Annahme, dass

$$\mu_s u_s^2 = \mu_q u_q^2 = \mu_p u_p^2 = 3RT,$$

ist der erste Fall gegeben, wenn $\mu_s > \mu_p$, der zweite, wenn $\mu_s < \mu_p$, der dritte, wenn $\mu_s = \mu_p$. Betrachtet man zunächst den zweiten Fall, so ergiebt sich

$$\frac{\mu_q r_q}{\mu_p r_p} = \frac{3\mu_q u_s^2 + \mu_q u_q^2}{3\mu_p u_s^2 + \mu_p u_p^2} = \frac{3\mu_q \cdot \mu_s u_s^2 + \mu_s \cdot \mu_q u_q^2}{3\mu_p \cdot \mu_s u_s^2 + \mu_s \cdot \mu_p u_p^2} = \frac{3\mu_q + \mu_s}{3\mu_p + \mu_s}$$

danach $n_0 = \dfrac{3\mu_p + \mu_s}{3\mu_q + 3\mu_p + 2\mu_s}$;

gilt für beide Arten Ionen der 1. Fall ($\mu_s > \mu_p$), so hat man

$$\frac{\mu_q r_q}{\mu_p r_p} = \frac{3\mu_q u_q^2 + \mu_q u_s^2 \, u_p}{3\mu_p u_p^2 + \mu_p u_s^2 \, u_q} = \frac{3\mu_s + \mu_q}{3\mu_s + \mu_p} \sqrt{\frac{\mu_q}{\mu_p}},$$

ähnlich in den anderen Fällen; man erkennt, dass nur die relativen Massen der einzelnen Körperarten zur Berechnung von n_0 nötig sind: dabei tritt aber auch die Frage auf, welches Molekulargewicht man dem Lösungsmittel, z. B. dem Wasser, zuzuschreiben hat.

Ich habe für einige Stoffe eine Prüfung obiger Formeln an der Erfahrung vorgenommen, dabei als Molekulargewicht des Wassers als Lösungsmittel 18 eingesetzt. Folgende Tabelle diene zur Vergleichung:

Stoff	KCl	KJ	NH_4Cl	$NaCl$	NaJ	HCl
μ_p	39·0	39·0	18·0	23·0	23·0	1
μ_q	35·4	126·5	35·4	35·4	126·5	35·4
n_0 ber.	0·521	0·253	0·367	0·412	0·180	0·094
n_0 beob.	0·515	0·51	0·51	0·61	0·62	0·2

Die Zahlen unter „n_0 beob.“ sind aus den Versuchsergebnissen von Hittorf[1]) schätzungsweise entnommen. Obwohl sie etwas unsicher, erkennt man doch, dass von einer allgemeinen Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von n_0 keine Rede sein kann. Das darf wohl nicht wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass bei Ableitung der Formeln eine Lösung ganz wie ein Gemenge idealer Gase behandelt worden ist, dass Fragen wie die nach der Definition der Temperatur, nach dem Molekulargewicht des Lösungsmittels ins Spiel kommen u. s. w.

Es lässt sich leicht zeigen, dass auch hier die unmittelbaren Eigenschaften der Moleküle selbst im Grenzfall noch ihren Einfluss geltend machen. Die Molekularausdehnung wird in der Gastheorie bei Berechnung des Wertes der mittleren Weglänge in bekannter Weise berücksichtigt; dasselbe soll für die Molekularanziehung im folgenden bis zu einem gewissen Grade geschehen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein im freien Raum U mit der mittleren Geschwindigkeit u sich bewegendes Molekül im Zeitelement dt das Oberflächenelement ds unter dem Winkel ϑ trifft, pflegt man zu setzen gleich

$$ds \cdot \frac{u}{U} \cdot \cos\vartheta \, . \, dt.$$

Soll die Zeit berücksichtigt werden, die zur Änderung der Bewegungsrichtung zweier Moleküle beim Zusammenstoss nötig ist, so kann das wohl in der Form geschehen, dass man obige Wahrscheinlichkeit setzt gleich $ds\left(\frac{u}{U} - \beta\right)\cos\vartheta\, dt$, wo β allgemein als Funktion von u und

[1]) Vgl. die Zusammenstellung in Wiedemanns Elektrizität, 2, 585 ff.

der Anzahl hemmender Moleküle anzusehen. Daraus ergiebt sich einerseits in bekannter Weise[1]) der oben benutzte van der Waalssche Ausdruck für den Druck, wenn man

$$^1/_3\, N_p \mu_p u_p \beta_{p,i} = a_{p,i} \,.\, N_i \,.\, N_p$$

setzt, andererseits folgt die Anzahl der Zusammenstösse eines Moleküls (bezeichnet durch den Index p) mit den verschiedenartigen Bestandteilen einer Lösung in der Zeiteinheit zu

$$Z_p = {}^1/_4 \left(\frac{1}{U} \sum{}^i s_i r_{p,i} - \sum{}^i s_i \beta_{p,i}' \right),$$

wenn $r_{p,i}$ die relative Geschwindigkeit des Ions gegen die betreffende andere Molekül-Art, s_i deren Oberfläche, und $\beta_{p,i}'$ der Wert, den die Funktion $\beta_{p,i}$ annimmt, wenn man darin u_p durch $r_{p,i}$ ersetzt, die mittlere Weglänge des Ions ist dann

$$l_p = \frac{u_p}{Z_p}.$$

Gehen wir zum Grenzfall der unendlichen Verdünnung über, so bleiben nur die Moleküle des Lösungsmittels übrig, man erhält:

$$l_p = \frac{4 u_p}{s_0 \,.\, r_{p,s} \,.\, G_p},$$

wenn

$$G_p = \frac{1}{U_0} - \frac{\beta_{p,s}'}{r_{p,s}}.$$

Danach wird der Grenzwert der Überführungszahl

$$n_0 = \frac{\frac{1}{\mu_q r_q G_q}}{\frac{1}{\mu_p r_p G_p} + \frac{1}{\mu_q r_q G_q}}.$$

Die durch die Berücksichtigung der unmittelbaren Molekulareigenschaften in die Formel eintretenden Faktoren G sind den oben in der Diffusionstheorie besprochenen Faktoren F nahe verwandt. Wie vorhin bemerkt, ist

$$\beta_{p,i} = \frac{a_{p,i} \,.\, N_i}{^1/_3\, \mu_p u_p},$$

also

$$\beta_{p,i}' = \frac{a_{p,i} \,.\, N_i}{^1/_3\, \mu_p r_{p,i}},$$

wenn man mit Herrn van der Waals die Grössen a von der Temperatur (u) unabhängig nimmt. Daraus folgt weiter im Grenzfall:

[1]) Vgl. z. B. Wüllners Lehrb. der Experimentalphysik 1, §§ 101 u. 102.

$$\frac{\beta_{p,s}'}{r_{p,s}} = \frac{a_{p,s} N_{s_0}}{RT} \cdot \frac{u_p^2}{r_{p,s}^2},$$

also
$$G_p = \frac{1}{U_o} - \frac{a_{p,s} N_{s_0}}{RT} \left(\frac{u_p}{r_{ps}}\right)^2;$$

während ja
$$F_p = \frac{1}{U_o} - \frac{a_{p,s} N_{s_0}}{RT} \text{ war.}$$

Die in voriger Tabelle konstatierten Abweichungen zwischen Beobachtung und Rechnung sind wohl, wenn nicht ganz, so doch zum grössten Teil dem Einfluss der Faktoren G zuzuschreiben. Aus der Grösse dieser und der weiter oben besprochenen Abweichungen weitere Schlüsse zu ziehen, dürfte für jetzt noch nicht möglich sein. Dazu ist vor allem eine sichere Bestimmung der wahren Diffusions-Konstante für eine Reihe von Stoffen nötig, auch die Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration bedarf noch genauerer Untersuchung.

Ich glaube im vorstehenden gezeigt zu haben, dass man Gefahr läuft, quantitativ falsche Resultate zu erhalten, wenn man in den hier besprochenen Gebieten der Lösungstheorie sich mit einer blossen Analogie zwischen gelösten und gasförmigen Körpern begnügt. Es ist derselbe Punkt, auf den kürzlich noch auch Herr van der Waals hingewiesen hat: der Einfluss des Lösungsmittels muss eingehender berücksichtigt werden. Das ist im vorstehenden auf Grund der van der Waalsschen Anschauungen über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Aggregatzustandes versucht worden. Wenn dadurch auch die Beziehungen zwischen den verschiedenen der Beobachtung zugänglichen Grössen verwickelter werden, so darf man doch nicht vergessen, dass dafür die vervollkommnete Theorie Aussicht bietet, unsere Vorstellungen über die Molekular-Konstitution zu erweitern und zu verallgemeinern. Ich brauche wohl nur an Herrn van der Waals' Berechnung der kritischen Temperatur u. s. w. zu erinnern, um ein glänzendes Beispiel dafür anzuführen, wie man aus den Abweichungen der Erscheinungen von den ursprünglichen einfachen Gesetzen neue Beziehungen und Gesetze erschliessen kann.

Zürich, im Dezember 1891.

Einige Vorlesungsversuche die Diffusion der Gase betreffend.

Von

Heinrich Biltz.

(Mit 3 Textfiguren.)

Anlässlich einer Vorlesung über physikalische Chemie lag es mir daran, den Hörern durch einige Versuche ein möglichst vollkommenes Verständnis des wichtigen Kapitels der Diffusion zu geben. Zu diesem Zwecke schien es mir dienlich, einige Experimente anzustellen, die die Diffusionsverhältnisse der Gase erläutern sollten; zeigen sich doch bei diesen im allgemeinen dieselben Verhältnisse wie bei den Flüssigkeiten, nur in einer übersichtlicheren Weise. Wenngleich die Beobachtungen selbst nichts neues bieten und allgemein bekannt sind, dürfte, so denke ich, eine nähere Angabe über die Form der Ausführung der Versuche manchem erwünscht sein.

Der erste Versuch ist bestimmt, das Bestreben der Gase zu demonstrieren, je den gegebenen Raum vollkommen zu erfüllen. Als Gase wende ich atmosphärische Luft und Bromdampf an. Um mit letzterem bequem operieren zu können, schmelze ich das Brom in kleine dünnwandige Glaskügelchen von etwa 1·2 bis 1·5 cm Durchmesser ein, welche etwa 4 bis 5 gr Brom fassen. Ein solches Glaskügelchen stellt man sich leicht durch zweimaliges Ausziehen eines Glasrohres, Abschmelzen des einen Kapillaransatzes und Aufblasen des zwischen beiden Verjüngungen liegenden Stückes her. In bekannter Weise füllt man es durch Erwärmen und Abkühlen mit Brom, schneidet alsdann die Kapillare etwa 1 bis 2 cm von der mit Brom gefüllten Kugel mit Hilfe einer Feile ab und schmilzt dieselbe an. Unter einer Kapelle kann man, vom Bromdampf kaum belästigt, in kurzer Zeit eine grössere Anzahl Kügelchen füllen. Ein solches Kügelchen werfe ich auf den Boden eines mit Luft gefüllten Cylinders von 30 cm Höhe und 7 cm Weite und verschliesse denselben sofort mit einer Glasplatte, welche auf dem eingefetteten Rand des Cylinders dicht schliesst. Hinter dem Cylinder kommt eine weisse Kartonplatte zu stehen. Durch das Zerbrechen des Kügelchens beim Auffallen auf den Boden verteilt sich das Brom über denselben und erzeugt beim Verdunsten eine Bromgasschicht, welche als-

bald — entgegen dem spezifischen Gewicht — nach oben in die überstehende Luftschicht zu diffundieren beginnt. Innerhalb einer Viertelstunde ist die gelbe Farbe des Bromdampfes schon in halber Höhe des Cylinders sichtbar, und nach kaum einer halben Stunde ist das Gefäss gleichmässig mit Bromdampf erfüllt.

Mit Hilfe derartiger Bromkugeln kann man in eleganter Weise die verschieden schnelle Diffusion der Gase zeigen, ein Versuch, den meines Wissens Ostwald [1]) zuerst empfohlen hat. Der Apparat [2]), dessen ich mich bediente, ist in Figur 1 wiedergegeben. Zwei Glascylinder von 27 cm Höhe und 6·5 cm Weite sind mittelst etwas Fett durch zwei Glasplatten verschlossen, deren eine eine mittlere Durchbohrung von 1 cm Durchmesser, die andere eine von 2 cm Durchmesser trägt. Beide Bohrungen sind durch kurze Korkstöpsel verschlossen. Durch den schmäleren Korkstöpsel geht ein 40 cm langer, unten zu einem horizontalen Kreis umgebogener Glasstab von 0·4 cm Durchmesser, welcher den Zweck hat, das vor Beginn des Versuches auf den Boden des Cylinders gelegte Bromkügelchen zu zerstossen. Der weitere Kork am anderen Cylinder hat zwei Durchbohrungen; die eine lässt einen ähnlichen aus einer Glasröhre gefertigten Stossteil, die andere ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr in den Cylinder reichen, welch' letzteres mit einem Stück Gummischlauch und Quetschhahn versehen ist. Nachdem ein Bromkügelchen auf den Boden des Cylinders gelegt und der Deckel aufgesetzt ist, wird durch das eben erwähnte rechtwinklig gebogene Rohr ein rascher Strom trocknen Wasserstoffgases in den Apparat geleitet, während die verdrängte Luft unten aus dem Stossrohr des Apparates entweicht. Nach ein bis zwei Minuten ist die Füllung be-

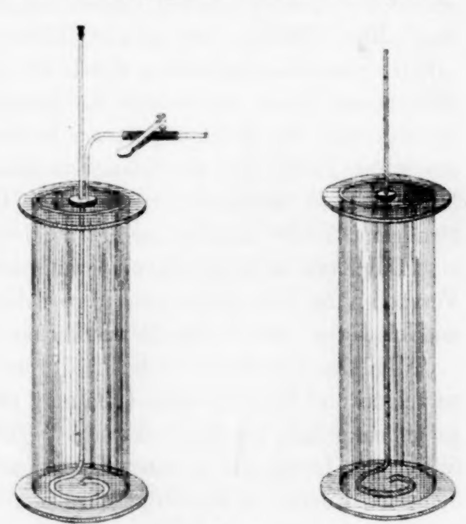


Fig. 1.

[1]) Grundriss der allgemeinen Chemie. Leipzig 1889. 121.

[2]) Zur sachgemässen Herstellung dieser Apparate hat sich die bekannte Firma C. Desaga in Heidelberg bereit erklärt.

endigt, und nun wird der Gummischlauch mittelst des Quetschhahnes, das Stossrohr durch einen kleinen Kork geschlossen.

Wenn der zweite Apparat so mit Wasserstoff gefüllt und zum Versuch vorbereitet ist, wird in beiden dicht nebeneinander stehenden Cylindern gleichzeitig je das Bromkügelchen zerstossen und so eine Schicht Brom auf den Boden vergossen; ein Hinaufspritzen von Brom in die oberen Schichten der Cylinder kommt bei der beschriebenen Anordnung nicht vor. In beiden Cylindern erhebt sich das vergaste Brom vom Boden und diffundiert in die höheren Schichten, jedoch mit verschiedener Geschwindigkeit. Nach ein bis drei Minuten ist der wasserstoffhaltige Cylinder bereits zur Hälfte mit den gelben Bromdämpfen erfüllt, was man besonders deutlich — auch aus grösserer Ferne — wahrnimmt, wenn ein weisses Kartonpapier hinter dem Apparate aufgestellt ist. Zu gleicher Zeit ist in dem mit Luft gefüllten Cylinder die gelbe Farbe des Bromdampfes kaum in $^1/_4$ Höhe wahrzunehmen. Nach 10—15 Minuten ist der erstere Cylinder ganz mit dem gleichförmigen Gemisch beider Gase erfüllt, der zweite dagegen kaum zur Hälfte.

Die Vorteile dieser Versuchsanordnung bestehen darin, dass der Versuch ohne jede Belästigung durch den Geruch des Broms in sicherer und eleganter Weise schnell ausführbar ist.

Um die verschieden schnelle Diffusion der Gase in anderer Weise zu zeigen und zugleich einen Übergang zu den osmotischen Erscheinungen zu geben, zeigte ich das bekannte Wöhlersche [1]) Experiment der Diffusion von Leuchtgas in eine Thonzelle, die unten mit Hilfe eines gedichteten Korkes in eine Glasröhre ausläuft, welche in Wasser, das mit wenig Methylenblau gefärbt ist, taucht. Da bei der schnellen Diffusion des Leuchtgases in die Thonzelle mehr Gas eintritt, als Luft entweicht, entsteht ein Überschuss, und Blasen entweichen durch die gefärbte Sperrflüssigkeit. Wird die Leuchtgasatmosphäre von der Thonzelle entfernt, so entweicht wieder die eben aufgenommene Menge Leuchtgas schneller, als von aussen Luft hineindiffundieren kann, und die dadurch entstehende Luftverdünnung macht sich durch ein Steigen der Methylenblaulösung im Glasrohr bemerkbar.

Als letzten Versuch zeigte ich die Diffusion von Wasserstoffgas durch ein glühendes Metallrohr. Dieser Versuch gelingt am einfachsten, wenn man ein Platinrohr durch einige Gasbrenner zum lebhaften Glühen erhitzt. Alsdann diffundieren Flammengase, speziell Wasserstoff und Kohlenoxyd aus den Gasflammen in das Rohr. Durch einen Kohlensäurestrom werden sie mit fortgenommen und in einem mit Natronlauge

[1]) Berichte der Deutsch. chem. Ges. 4, 10. 1871.

gefüllten Absorptionsapparat aufgefangen, während die Kohlensäure von der Lauge verschluckt wird.

Da nun ein derartiges Platinrohr zu meinen Versuchen nicht zur Verfügung stand, versuchte ich die Devilleschen Versuche zu Vorlesungsversuchen umzugestalten. Deville[1]) verwandte ein eisernes Rohr, das er in einem weiten, beiderseits geschlossenen Porzellanrohr zum Glühen erhitzte. Durch das Porzellanrohr ging ununterbrochen ein Strom Wasserstoffgas, während das mit Stickstoff gefüllte Eisenrohr mit einem Manometer verbunden war, welches die durch Diffusion des Wasserstoffgases in das Eisenrohr bewirkte Druckzunahme angab. Da nun die Anwendung eines Porzellanrohres und auch die sonstige Anordnung Devilles — so geeignet sie für einen wissenschaftlichen Versuch war — für Lehrzwecke zu kompliziert erschien, konstruierte ich einen Apparat, der sich bei vielfachen Versuchen als sehr geeignet, bequem und sicher erwiesen hat. Derselbe ist in Figur 2 wiedergegeben.

Ein eisernes Gasleitungsrohr von 3 cm Durchmesser und 67 cm Länge — so lang, dass es aus einem gewöhnlichen Verbrennungsofen beiderseits 3 cm herausragt — ist beiderseits mittelst Hartlot durch

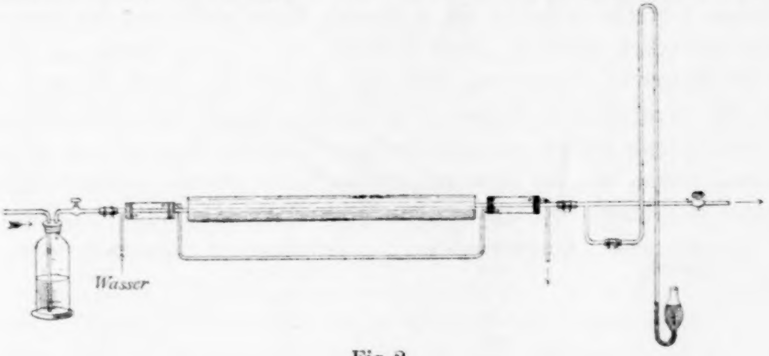


Fig. 2.

zwei eiserne Platten verschlossen. Diese sind in der Mitte durchbohrt, und auf diese Öffnungen ist rechtwinklig je ein enges Messingrohr von 15 cm Länge und 0·6 cm Weite als Verlängerung des eisernen Rohres aufgesetzt. Beiderseits sind mittelst Gummischlauch und Ligaturen Glasröhren mit Hahn an diese Messingröhren angesetzt, durch deren ersten (links) ein mittelst Schwefelsäure getrockneter Wasserstoffstrom in den Apparat eingeführt, durch den zweiten ausgeführt werden kann. Durch gleichzeitiges Schliessen der Hähne kann ein bestimmtes Volumen Wasserstoff in dem Apparat abgesperrt werden. Zur Messung einer

[1]) Comptes rendus 57, 965. 1863. 59, 102. 1864.

Druckveränderung ist in einer aus der Zeichnung ersichtlichen Weise ein Quecksilbermanometer angebracht. Das Gasrohr kann im Verbrennungsofen zur lebhaften Rotglut erhitzt werden. Um die Wärmeausstrahlung möglichst zu verringern, sind Asbestscheiben an den Enden des eisernen Rohres angebracht; damit ferner die Gummischläuche nicht durch Wärmeleitung der Messingröhren übermässig erhitzt und dadurch zerstört werden, sind letztere mit kurzen 8 cm langen, 2 cm weiten Kühlern umgeben, durch die in der in der Skizze angedeuteten Weise ein Wasserstrom läuft.

Vor Anstellung der Versuche wird das Eisenrohr innen dadurch von seiner Oxydschicht befreit, dass bei heller Rotglut ein starker Wasserstoffstrom durch dasselbe so lange hindurchgeleitet wird, als noch Wasserdämpfe am anderen Ende entweichen. Ist dies erreicht, so lässt man das Rohr im Wasserstoffstrom erkalten und richtet es nun durch Ansetzen der Glasröhren etc. zum Versuch her.

Der Versuch selbst wird dadurch eingeleitet, dass die im Apparat befindliche Luft durch einen Wasserstoffstrom verdrängt wird; alsdann werden die Flammen des Ofens angezündet und das Eisenrohr zum Glühen gebracht, während ein langsamer Wasserstoffstrom den Apparat ununterbrochen passiert. Nach Verlauf von 1—1 $^1/_2$ Stunde ist Temperaturkonstanz eingetreten, und nun werden im selben Moment die beiden obengenannten Hähne verschlossen. Das im Apparat befindliche Wasserstoffgas beginnt sofort aus dem glühenden Eisenrohr zu diffundieren, zuerst, wie das Manometer anzeigt, mit grosser Geschwindigkeit, später langsamer. So ergaben mir einige Versuche folgende Zahlen:

Versuchsdauer Minuten	Quecksilberhöhe mm	Versuchsdauer Minuten	Quecksilberhöhe mm
0	0	30	274
5	68	35	297
10	124	40	306
15	178	45	315
20	214	50	319
25	247		

Dadurch, dass man statt des Luftverdünnungsmanometers ein Druckmanometer, wie es Figur 3 zeigt, einschaltet, kann man mit demselben Apparat die Diffusion von Wasserstoff aus den Flammengasen in das eiserne Rohr zeigen. Dazu füllt man den Apparat mit Stickstoff, den man aus Natriumnitrit (20 g), Ammoniumchlorid (20 g), Kaliumbichromat (20 g), Wasser (60 g) durch vorsichtiges Erwärmen des Gemisches in einem grossen Kolben leicht und schnell herstellen kann. Vor der Verwendung muss das so bereitete Gas zur Reinigung von Stickstoffdioxyd einige Zeit im feuchten Gasometer stehen.

Da die Flammengase aber nur eine geringe Menge von Wasserstoff enthalten, wird der Grad der durch Diffusion erzeugten Druckverstärkung nur ein geringer sein. Einige Versuche ergaben:

Versuchsdauer Minuten	Quecksilberdruck mm
0	0
5	13
10	24
15	32
20	35
25	39
30	40


Fig. 3.

Deshalb ist es empfehlenswert, bei diesem Versuch statt des Quecksilbers als Sperrflüssigkeit Wasser, das mit Methylenblau gefärbt ist, zu verwenden. Hiermit erhielt ich schon nach wenigen Minuten auch aus grösserer Entfernung deutlich sichtbare Höhenunterschiede.

Die Vorführung der drei geschilderten Versuche, der Diffusion der Gase ohne Scheidewand, der Diffusion durch eine für beide Gase durchlässige Thonzelle und der Diffusion durch eine nur für das eine der Gase durchlässige Eisen- oder Platinröhre hat für die Verdeutlichung der Vorgänge bei der Osmose von Flüssigkeiten besonderen Wert, da die Erscheinungen bei Gas und Flüssigkeit analog sind, bei letzterer sich aber weniger gut demonstrieren lassen. Der erste Versuch findet sein Gegenstück in Grahams [1]) Diffusionsversuchen zweier übereinander geschichteter Massen von Salzlösung und Wasser, wobei allmählich eine Vermischung von Salzlösung mit Wasser stattfindet, eine Vermischung, die bei den verschiedenen Salzen verschieden schnell vor sich geht. Dem zweiten Versuch stehen die allbekannten Beobachtungen zur Seite, wonach verschiedene Flüssigkeiten, die durch tierische Membran getrennt sind, ineinander diffundieren; die verschiedene Geschwindigkeit der Diffusion zeigt sich in einer Druckzunahme auf der einen Seite der Membran. Schliesslich Versuch drei entspricht vollkommen den osmotischen Versuchen Traubes [2]) und Pfeffers [3]), bei denen eine eigentümliche Membran wohl dem einen Körper den Durchtritt gestattet, dem anderen aber verhindert.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie **77**, 56, 129, 1851; **80**, 197, 1861; 121, 1, 1862.

[2]) Archiv f. Anatomie und Physiologie 1867, 87.

[3]) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.
Vgl. auch Ostwald, Lehrb. d. Allg. Chemie. 1891. Bd. I, 653.

Greifswald, chemisches Universitätslaboratorium.

Bemerkungen über die Theorien der Krystallstruktur.

Von

A. Schönflies.

In einer vor kurzem erschienenen Schrift[1]) habe ich den Versuch unternommen, die Fragen, welche die Einteilung der Krystalle nach der Symmetrie und die Theorie der Struktur betreffen, eingehender zu behandeln. Ich gebe mich der Hoffnung hin, hierin, was die geometrische Natur des betrachteten Gegenstandes betrifft, zu einem gewissen Abschluss gelangt zu sein; um so mehr aber empfinde ich den Wunsch, in einigen erläuternden Bemerkungen auf die physikalische Tragweite der bezüglichen Untersuchungen hinzuweisen.

Ich schicke zunächst einige Bemerkungen über die systematische Einteilung der Krystalle voraus, wesentlich zu dem Zweck, um die Stellung der Strukturtheorien zu den Grundgesetzen der Krystalle kennzeichnen zu können. Die krystallisierte Materie unterscheidet sich bekanntlich dadurch von den übrigen festen Körpern, dass ihr physikalisches Verhalten längs verschiedener Richtungen im allgemeinen verschieden ist. Alle Richtungen, in denen sich ein Krystall in jeder Beziehung gleichartig verhält, mögen gleichwertige Richtungen heissen. Die Lote, welche man von der Mitte einer einfachen Krystallform auf die Seitenflächen fällen kann, bilden bekanntlich ein einfaches Beispiel solcher gleichwertigen Richtungen.

Denkt man sich von irgend einem Punkt O des Krystalles aus eine Gerade g von bestimmter Richtung gezogen, und bestimmt alle von O ausgehenden, mit ihr gleichwertigen Geraden $g_1, g_2 \ldots$, so ist die Lage dieser N Geraden, wie die Erfahrung lehrt, durch bestimmte Symmetrieeigenschaften, wie Symmetrieaxen, Symmetrieebenen u. s. w. ausgezeichnet; beispielsweise bedeutet die Existenz einer sechszähligen Symmetrieaxe a, dass die Figur dieser Geraden, wenn sie um die Axe a

[1]) Krystallsysteme und Krystallstruktur. Leipzig 1891.

um einen Winkel von 60° gedreht wird, mit sich selbst zur Deckung gelangt. Die Erfahrung lehrt aber noch mehr. Die Symmetrieeigenschaften der N Geraden $g, g_1, g_2 \ldots$ sind nämlich davon unabhängig, wie die Ausgangsrichtung g innerhalb der Krystallmasse angenommen wird. Sie erhalten sich überdies während der wechselnden physikalischen Zustände, in denen sich der Krystall befinden kann; natürlich vorausgesetzt, dass die auf den Krystall wirkenden Kräfte nicht etwa seine Struktur wesentlich ändern oder gar zerstören. Diese Thatsache kann als das definierende Grundgesetz der krystallisierten Materie betrachtet werden; es erscheint zweckmässig, dasselbe als Symmetriegesetz zu bezeichnen. Es zeigt, dass die Symmetrieeigenschaften der N Geraden eine bleibende Eigenschaft des Krystalles selbst bilden, die man seine Gesamtsymmetrie oder seinen Symmetriecharakter zu nennen pflegt. Dieser Symmetriecharakter tritt bekanntlich in den Wachstumserscheinungen am vollkommensten hervor und stimmt daher mit der Symmetrie der zugehörigen einfachen und allgemeinen Krystallform überein. Im Interesse der Anschaulichkeit pflegt man daher die Betrachtungen über die Krystallsymmetrie an die Krystallform anzuschliessen.

Die Thatsache, dass die Zahl der verschiedenen Symmetrieeigenschaften, welche in den Krystallen vorkommen, nur eine geringe ist, und dass sie in wechselnder Verbindung die Gesamtsymmetrie eines jeden Krystalles konstituieren, hat schon in früher Zeit zu Versuchen angeregt, selbständig solche Verbindungen der genannten Symmetrieelemente auszudenken, welche, wenn auch noch nicht beobachtet, so doch theoretisch möglich sind. Man kann aber die Symmetrieeigenschaften eines Krystalles nicht beliebig vorschreiben; vielmehr sind sie durch bestimmte geometrische Gesetze miteinander verbunden. Besitzt z. B. eine Krystallform zwei sich unter einem Winkel von 45° schneidende Symmetrieebenen, so besitzt sie notwendig auch eine vierzählige Symmetrieaxe, welche in die Schnittlinie beider Ebenen fällt; besitzt sie andererseits zwei zu einander senkrechte zweizählige Axen, so kommt ihr notwendig eine dritte zweizählige Axe zu, welche auf den beiden ersten senkrecht steht. Dagegen kann es keinen Krystall geben, welcher eine sechszählige und eine vierzählige Axe gleichzeitig besitzt u. s. w. u. s. w. Hier ist der Punkt, wo die mathematische Untersuchung einzusetzen hat. Augenscheinlich handelt es sich darum, alle überhaupt möglichen Verbindungen von Symmetrieeigenschaften zu ermitteln, welche in den Krystallen auftreten können. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Zahl dieser Symmetrieeigenschaften für jeden Krystall nur eine be-

grenzte ist, und dass von Symmetrieaxen nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählige auftreten.

Der erste, welcher erkannte, dass hier ein wohldefiniertes geometrisches Problem vorliegt, war der Marburger Krystallograph Hessel. In einer leider so gut wie unbekannt gebliebenen Schrift [1]) hat er nach klar durchdachter Methode und in strenger mathematischer Deduktion gezeigt, dass die Gesamtheit aller krystallographischen Symmetrieklassen 32 beträgt. Seitdem ist dieses Resultat wiederholentlich abgeleitet worden. Wenn es trotzdem bisher nur vereinzelt in die Lehrbücher über Krystallographie übergegangen ist, so mag der Grund besonders darin liegen, dass die bezüglichen Arbeiten zum Teil schwer zugänglich sind, und dass die Ableitung nicht immer in einer für den Krystallographen brauchbaren Form durchgeführt ist [2]).

Aus diesem Grunde habe ich der Ableitung der 32 verschiedenen Krystallklassen einen grösseren Platz in meiner Schrift eingeräumt. Ich liess mich dabei von dem Bestreben leiten, mich, so weit es anging, den krystallographischen Vorstellungsweisen anzuschliessen. Damit schien mir der Weg, den ich einzuschlagen hatte, insofern vorgeschrieben zu sein, als ich glaubte, auf die geometrische Anschaulichkeit der Untersuchungen besondern Wert legen zu sollen. Nur in einem prinzipiellen Punkt sah ich mich genötigt, von den gewöhnlichen Darstellungsweisen abzuweichen. Man beginnt bei der Aufzählung der Krystallklassen gewöhnlich mit gewissen Hauptklassen, den sogenannten Holoedrien der Krystallsysteme, um aus ihnen durch Tilgung einzelner Symmetrieeigenschaften die übrigen Krystallklassen, die sogenannten Meroedrien, zu ermitteln. Aber die Einteilung der Krystalle in sechs oder sieben Systeme ist bekanntlich rein empirischen Ursprungs, und hat auch wirklich, wie ich in Kap. VI des Näheren dargelegt habe, durchaus nichts zwingendes an sich. Für eine mathematische Darstellung, welche mit dem Anspruch auftritt, die Frage nach allen theoretisch möglichen Krystallklassen abschliessend zu erledigen, musste daher ein anderes Verfahren eingeschlagen werden. Es scheint am einfachsten zu sein, zunächst diejenigen Krystallabteilungen zu ermitteln, welche nur Symmetrieaxen besitzen, und dann für jede von ihnen die ausserdem noch mit Symmetrieebenen u. s. w. behafteten Klassen aufzufinden. Von hier

---

[1]) Vgl. Gehlers physik. Wörterb., Artikel: Krystall. In neuerer Zeit von Sohncke reproduziert: Zeitschr. f. Krystall. **18**, 486.

[2]) Ich möchte die von Gadolin gegebene Darstellung (Acta soc. fenn. Helsingfors, Bd. **9**, 1867) für die einfachste halten.

aus ist es wiederum leicht, diejenige Anordnung aller 32 Krystallklassen zu treffen, welche der gewöhnlichen Systematik entspricht.

Ich möchte hier auf einen in meiner Schrift gemachten Vorschlag hinweisen, welcher die Benennung der Unterabteilungen der einzelnen Krystallsysteme betrifft. Da bei den deutschen Krystallographen die geometrischen Gesichtspunkte bei allen die Systematik betreffenden Fragen vorherrschend waren, so entsprechen die gebräuchlichen Bezeichnungen fast ausschliesslich den Gestalten der Krystallformen. Ich stehe nicht an, den französischen Benennungen, wie sie z. B. in dem Buche von Mallard enthalten sind, den Vorzug zu erteilen. Der Vorzug besteht darin, dass die Bezeichnungen, wie hémiedrie holoaxe, antihémiedrie, parahémiedrie u. s. w. unmittelbar den Symmetriecharakter der Unterabteilung kennzeichnen. Dasselbe tritt in den von mir vorgeschlagenen Benennungen hervor. Es stehen nämlich, wie man leicht einsieht, gewisse Unterabteilungen des regulären, hexagonalen, tetragonalen und rhomboedrischen Systems rücksichtlich der Symmetrie in der gleichen Beziehung zu der Hauptabteilung des Systems; es empfiehlt sich daher für sie die nämlichen Benennungen einzuführen. So giebt es in jedem dieser Systeme ausser der Holoedrie noch je eine enantiomorphe, hemimorphe und paramorphe Hemiedrie, sowie eine Tetartoedrie; und zwar ist die enantiomorphe Hemiedrie diejenige, welche nur Symmetrieaxen besitzt, in der also enantiomorphe Krystallgestalten auftreten können, die paramorphe ist diejenige, deren Formen parallele Flächen besitzen, unter deren Symmetrieeigenschaften also ein Symmetriezentrum auftritt, und die hemimorphe Hemiedrie ist, wie dies auch dem bisherigen Sprachgebrauch entspricht, durch einseitige Symmetrieaxen gekennzeichnet, resp. durch Abwesenheit des Symmetriezentrums. Dies gilt, und darin liegt die Nützlichkeit dieser Benennungen, übereinstimmend für alle vier oben genannten Krystallsysteme. Das rhombische, monokline und trikline System scheiden aus, weil bei ihnen die Verhältnisse einfacher liegen. Mit den vorstehenden drei Hemiedrien und der einen Tetartoedrie sind die Unterabteilungen des regulären und rhomboedrischen Systems bereits erschöpft; beim hexagonalen und tetragonalen tritt noch je eine weitere Hemiedrie und Tetartoedrie auf. Sie sind in beiden Fällen durch Minderzähligkeit der Hauptaxe ausgezeichnet. Beim hexagonalen ist die Hauptaxe nur dreizählig, beim tetragonalen ist die Hauptaxe von der zweiten Art, als eigentliche Drehungsaxe also nur zweizählig. Übrigens möchte ich ausdrücklich hinzufügen, dass Analogien der Gesamtsymmetrie zwischen diesen Krystallklassen nicht vorhanden sind. Die ausführliche Angabe der so

entstehenden Systematik befindet sich auf S. 555 meiner Schrift[1]). Ich lasse sie hier im wesentlichen folgen, indem ich die gebräuchlichen Bezeichnungen[2]) hinzufüge:

Reguläres System.

Holoedrie.
Enantiomorphe (plagiedrische) Hemiedrie.
Hemimorphe (tetraedrische) Hemiedrie.
Paramorphe (pentagonale) Hemiedrie.
Tetartoedrie.

Hexagonales System.

Holoedrie.
Enantiomorphe (trapezoedrische) Hemiedrie.
Hemimorphe Hemiedrie (Hemimorphie).
Paramorphe (pyramidale) Hemiedrie.
Tetartoedrie (erste hemimorphe Tetartoedrie).
Hemiedrie mit dreizähliger Axe (sphenoidische Hemiedrie).
Tetartoedrie mit dreizähliger Axe (sphenoidische Tetartoedrie).

Tetragonales System.

Holoedrie.
Enantiomorphe (trapezoedrische) Hemiedrie.
Hemimorphe Hemiedrie (Hemimorphie).
Paramorphe (pyramidale) Hemiedrie.
Tetartoedrie (hemimorphe Tetartoedrie).
Hemiedrie mit Axe zweiter Art (sphenoidische Hemiedrie).
Tetartoedrie mit Axe zweiter Art (sphenoidische Tetartoedrie).

Rhomboedrisches System.

Holoedrie (rhomboedrische Hemiedrie des hexagonalen Systems).
Enantiomorphe Hemiedrie (trapezoedrische Tetartoedrie d. h. S.).
Hemimorphe Hemiedrie (zweite hemimorphe Tetartoedrie d. h. S.[3])).
Paramorphe Hemiedrie (rhomboedrische Tetartoedrie d. h. S.).
Tetartoedrie (Ogdoedrie d. h. S.[4])).

Ich habe oben erwähnt, dass die Aufstellung der 32 Krystallklassen an die Aufgabe anknüpft, alle theoretisch möglichen Verbindungen von Symmetrieeigenschaften zu bestimmen. Lässt man, wie es der rein geometrischen Fragestellung entsprechen würde, beliebige n-zählige

[1]) Vgl. auch S. 146.

[2]) Die Bezeichnungen sind die von Liebisch benutzten. Sie weichen von denjenigen Minnigerodes teilweise ab. Um so mehr empfiehlt sich die obige konsequente Benennung.

[3]) Bei Minnigerode als Hemimorphie der rhomboedrischen Hemiedrie bezeichnet. [4]) Bei Minnigerode Hemimorphie der Tetartoedrien.

Symmetrieaxen zu, so ist die Zahl aller möglichen Symmetrieklassen unbegrenzt gross. Von ihnen stellen die 32 Krystallklassen diejenigen dar, deren Axen nur zwei-, drei-, vier- oder sechszählig sind. Die Beschränkung auf derartige Axen kann als eine Folge des Gesetzes von den rationalen Indices betrachtet werden. Die deduktive Ableitung der 32 möglichen Krystallklassen ist daher nur auf Grund zweier empirisch gewonnenen Gesetze möglich; das eine ist das fundamentale Symmetriegesetz, das andere ist das Gesetz der rationalen Indices. Die Strukturtheorien sind hierin glücklicher; sie vermögen die Gesetze, welche die Symmetrie der Krystalle betreffen, einzig und allein aus einer allgemeinen molekularen Hypothese zu begründen, ohne dass es nötig wäre, auf eines jener beiden Gesetze zu rekurrieren. Gerade hierin liegt ihre wissenschaftliche Bedeutung und Berechtigung.

Die Strukturtheorien knüpfen bekanntlich an die fundamentale Vorstellung an, dass die molekulare Eigenart der Krystalle ihren Ausdruck in der regelmässigen Anordnung der Krystallbausteine findet, und zwar prägt sich die Regelmässigkeit darin aus, dass alle diese Bausteine von gleicher Art sind, und dass jeder von ihnen von den benachbarten Bausteinen auf gleiche Weise umgeben ist. Diese Vorstellung ist, seitdem ihr de la Hauy, wenn auch in unvollkommener Weise, zuerst Ausdruck gegeben, ununterbrochen in Geltung geblieben. Alle Autoren, welche versucht haben, sich über die Konstitution der Krystallsubstanz eine bestimmte Ansicht zu bilden, gehen von ihr aus. Dies gilt nicht allein von den Krystallographen und Physikern, sondern auch von den Mathematikern, soweit sie sich überhaupt mit dem Gegenstand beschäftigt haben. Nur in letzter Zeit hat Mallard zur Erklärung der optischen Anomalien und des bei vielen Substanzen auftretenden Dimorphismus und Polymorphismus Annahmen postuliert, welche die Forderung einer durchgehenden regelmässigen Anordnung fallen lassen; aber dem gegenüber ist doch zu betonen, dass einerseits diese Annahmen den Zweck haben, gewisse anomale Eigenschaften der Krystalle durch anomale Strukturen zu erklären, und dass Mallard andrerseits, sobald es sich darum handelt, spezielle Strukturen aufzustellen, doch wieder mit Molekelanordnungen von regelmässigem Charakter operiert. Gerade dann, wenn bestimmt formulierte Angaben über die Lagerung der Molekeln in Frage kommen, hat sich allemal die Notwendigkeit eingestellt, zu dem Prinzip von der regelmässigen Verteilung der Materie seine Zuflucht zu nehmen.

Die Neubelebung des Interesses für die Fragen der Krystallstruktur, welche in den letzten Jahrzehnten mehr und mehr hervorgetreten ist,

kennzeichnet in ihrem Teil eine allgemeine Besonderheit, welche die naturwissenschaftlichen Ansätze dieses Zeitraums charakterisiert. Überall ist das Bestreben in den Vordergrund getreten, „das Innere der Natur" zu erfassen, die dynamischen Vorgänge, welche auf dem Spiel der molekularen Wechselwirkungen beruhen, selbst der Rechnung zu unterwerfen und auf diese Weise in der Befriedigung unseres Wissensdranges einen weiteren Schritt vorwärts zu thun. Der Wunsch, aus der Natur und der Lagerung der Krystallbausteine die allgemeinen Gesetze der homogenen Krystallsubstanz ableiten zu können, hängt hiermit aufs engste zusammen. Ob die Erscheinungen in der uns umgebenden Körperwelt auf denjenigen molekularen Vorgängen beruhen, welche wir für sie postulieren, ist freilich eine andere Frage, die gleich vielen andern, welche die sogenannte „Übereinstimmung unserer Erkenntnis mit der Wirklichkeit" betreffen, eine Beantwortung vielleicht niemals finden wird. Aber wie man auch hierüber denken mag, ob mehr oder weniger skeptisch, jedenfalls wird man den Strukturtheorien, falls sie in ungezwungener Weise das molekulare Verständnis der fundamentalen Gesetze der Krystallsubstanz vermitteln, die Einfügung in die Wissenschaft nicht versagen dürfen.

Wenn, wie in meiner Schrift ausführlich bewiesen wird, das oberste Grundgesetz der krystallisierten Materie, nämlich das Symmetriegesetz, als eine an der Spitze der Theorie stehende Konsequenz von prinzipieller Bedeutung erscheint, wenn sich auch die speziellen Gesetze, welche die Einteilung nach der Symmetrie betreffen, als natürliche Folgerungen der Ausgangshypothese ergeben, wenn diese Hypothese endlich auch eine einfache Deutung des Gesetzes der rationalen Indices gestattet, so wird der oben genannten Forderung im vollsten Umfang genügt. Die auf keine andere Weise erklärbare Beschränkung auf die zwei-, drei-, vier- und sechszähligen Symmetrieaxen, sowie die Einteilung in die 32 Klassen wird auf Grund dieser Hypothese überhaupt erst begreiflich.

Die vorstehenden Bemerkungen lassen erkennen, welches die Aufgaben sind, die in der oben genannten Schrift zu lösen waren. Zunächst handelt es sich augenscheinlich darum, die Natur eines regelmässigen Molekelhaufens genauer zu studieren und zu zeigen, dass ihm in dem nämlichen Sinn ein bestimmter Symmetriecharakter beizulegen ist, wie dem Krystall, so dass der Molekelhaufen das gleiche symmetrische Verhalten nach den verschiedenen Richtungen aufweist, wie der Krystall, welchen er darstellen soll. Die Einteilung aller Molekelhaufen nach der Symmetrie, sowie die Ableitung aller überhaupt

existierenden regelmässigen Molekelhaufen ist die zweite Aufgabe, die zu behandeln war. Die Untersuchung gipfelt in dem Resultat, dass im ganzen 230 krystallographisch verwendbare regelmässige Molekelhaufen vorhanden sind, und dass sie rücksichtlich der Symmetrie in die nämlichen 32 Klassen zerfallen, zu welchen die von dem Symmetriegesetz und dem Gesetz der rationalen Indices ausgehende Deduktion hinführt. Für jede dieser 32 Klassen sind sämtliche Molekelhaufen gleicher Symmetrie genau angegeben worden; die Aufgabe, einen Krystall von bestimmter Symmetrie durch einen geeigneten Molekelhaufen darzustellen, kann daher an der Hand der genannten Schrift unmittelbar erledigt werden. Die grösste Zahl von Molekelhaufen verschiedener Art, welche einer einzelnen Krystallklasse entsprechen, beträgt 30; die bezügliche Krystallklasse ist die Holoedrie des rhombischen Systems, hingegen tritt auch eine Krystallklasse auf, deren Symmetrie nur in einer einzigen Art von Molekelhaufen verkörpert ist, nämlich die mit dreizähliger Axe versehene Tetartoedrie des hexagonalen Systems. Es ist mithin die Möglichkeit gegeben, innerhalb jeder der 32 Krystallklassen wieder eine grössere oder geringere Zahl von Unterabteilungen zu statuieren, je nach der Art des Molekelhaufens, durch welchen die Krystallsubstanz zu ersetzen ist.

Die Strukturtheorien sind im vorstehenden ausschliesslich von dem Gesichtspunkt aus in Betracht gezogen worden, ob sie zur Erklärung der Symmetrieverhältnisse geeignet sind. Damit ist ihnen jedoch ein durchgängiger physikalischer Wert noch nicht gesichert. Ob sie einen solchen beanspruchen dürfen, hängt naturgemäss von ihrer physikalischen Brauchbarkeit ab. Erst wenn sich herausstellt, dass sie auch in dieser Hinsicht an keiner wesentlichen Stelle versagen, werden sie den Rang einer physikalischen Theorie zu fordern berechtigt sein. Die Zahl der Resultate, welche hier angeführt werden können, ist freilich noch nicht gross, immerhin genügen sie, um die Hoffnung zu begründen, dass sich die Strukturtheorien auch auf diesem Gebiet als erfolgreich erweisen werden. In erster Linie darf darauf hingewiesen werden, dass die allgemeine Erscheinung der Spaltbarkeit resp. der Blätterdurchgänge an der Hand der Strukturtheorien eine sehr einfache Erklärung findet. Dasselbe gilt von dem eigenartigen Auftreten der Enantiomorphie, sowie von der gerade enantiomorphen Krystallen eigentümlichen Cirkularpolarisation des Lichts. Das Verständnis der Thatsache, dass sich die bezüglichen Krystalle teils als rechtsdrehend, teils als linksdrehend zeigen, wird durch Annahme einer schraubenartigen Anordnung der Molekeln, welche die analogen Unterschiede zwischen rechts und links

hervortreten lässt, in einfacher Weise vermittelt[1]). Ferner will ich erwähnen, dass der russische Mineraloge Fedorow[2]) in neuester Zeit begonnen hat, auch die optischen Anomalien aus der Eigenart der bezüglichen regelmässigen Molekelhaufen abzuleiten. Endlich führe ich aber ganz besonders die mannigfachen theoretischen Untersuchungen über Elastizität, Kohäsion, Piezoelektrizität und Pyroelektrizität an, welche in der letzten Zeit von Voigt[3]) und Riecke[4]) veröffentlicht worden sind.

Der spezifische Symmetriecharakter eines regelmässigen Molekelhaufens hängt augenscheinlich von zwei Faktoren ab, nämlich von der räumlichen Anordnung der Molekeln und von ihrer Qualität, d. h. von ihrer Form, ihrer physikalischen Wirkungsweise, ihrer chemischen Beschaffenheit u. s. w. Auch ist evident, dass in der Qualität der Molekeln die eigentliche Erklärung für das Zusammentreten zu dieser oder jener bestimmten Strukturform gesucht werden muss. Die Berücksichtigung der Molekelqualität ist daher eine wesentliche Aufgabe der Strukturtheorien. Naturgemäss kann es sich für eine allgemeine Untersuchung zunächst nicht darum handeln, spezielle Annahmen über die Molekeln zu treffen; vielmehr ist nur die allgemeine Frage in Angriff zu nehmen, welche besonderen Annahmen über Form und Qualität der Molekeln den einzelnen Strukturauffassungen zu Grunde liegen, und welche weiteren Folgerungen mit diesen Annahmen implizite verbunden sind. Der Untersuchung, und wie ich hoffen darf, der vollen Beantwortung dieser Frage ist die oben genannte Schrift im wesentlichen gewidmet. Ich betrachte es als Hauptaufgabe, den Spielraum genau abzugrenzen, welcher bei jeder Theorie für die Hypothesen über die Natur der Krystallbausteine noch übrig bleibt, damit der Krystallograph nicht im Zweifel ist, innerhalb welches Rahmens sich in jedem Fall die zulässigen Annahmen über die physikalische oder chemische Qualität der Molekeln noch bewegen können. Erst wenn hierüber keine Ungewissheit mehr besteht, wird es möglich sein, auch in Bezug auf die physikalische Bedeutung der Theorien Einstimmigkeit zu erzielen. Jede Theorie wird nur dann als physikalisch brauchbar zu betrachten sein, wenn die in ihr enthaltenen Voraussetzungen gestatten, zur Erklärung der Erfahrungsthatsachen

---

[1]) Vgl. Sohncke, Zur Theorie des optischen Drehvermögens von Krystallen. Math. Ann. **9**, 504. [2]) Bergjournal 1891, St. Petersburg (Russisch).

[3]) Vgl. besonders: Über die Elastizitätsverhältnisse der Krystalle. Abhandl. der Göttg. Ges. d. Wiss. Bd. 34.

[4]) Zur Molekulartheorie der piezoelektrischen und pyroelektrischen Erscheinungen. Göttg. Nachr. 1891, S. 247.

noch diejenigen Annahmen über die Molekeln zu formulieren, welche durch die Natur der bezüglichen Erscheinungen unbedingt gefordert werden.

Die Aufklärung der bezüglichen Fragen scheint um so mehr notwendig zu sein, als in letzter Zeit Spekulationen, welche die Molekelqualität berücksichtigen, mehrfach angestellt worden sind. Die meisten derselben bewegen sich allerdings im Rahmen der Bravaisschen Theorie (vgl. unten), wie z. B. die Anschauungen von Voigt und Riecke, die den oben genannten Veröffentlichungen zu Grunde liegen. Es fehlt aber auch nicht an solchen, welche die symmetrische Natur der Molekel nicht zum Ausgangspunkt nehmen.[1]) Dass die Berücksichtigung der Molekelqualität von Erfolgen begleitet ist, lässt sich übrigens auch aus der Voigtschen Arbeit über die Elastizität nicht krystallisierter Körper entnehmen.[2]) Die Voraussetzung polarer Molekeln macht es möglich, zu theoretischen Resultaten zu gelangen, die mit der Erfahrung sehr wohl harmonieren, während die ältere Darstellung, die von punktuellen Molekeln ausging, zu einer Relation zwischen den Elastizitätskonstanten führte, die in der Natur nicht erfüllt ist.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass für die Symmetrie eines Molekelhaufens sowohl die Anordnung als die Qualität der Molekeln in Frage kommen. Hierüber sind die verschiedensten Annahmen möglich, und dementsprechend kann die Symmetrie eines Molekelhaufens auf mannigfaltige Weise begründet werden. Die Gesetze, welche hierfür massgebend sind, sind in der genannten Schrift in ausführlicher Weise abgeleitet worden. Im besondern schien es nötig zu erörtern, wie viele verschiedene Strukturauffassungen auf Grund der Hypothese von der regelmässigen Anordnung der Molekeln überhaupt möglich sind, und in welchem Verhältnis die einzelnen Strukturauffassungen zu einander stehen.

Unter allen Strukturauffassungen giebt es zwei, welche als die beiden Extreme betrachtet werden können. Die eine drückt sich in der Bravaisschen Gittertheorie aus, die andere knüpft an Wiener und Sohncke an. Bravais nimmt an, dass die Schwerpunkte aller Molekeln ein Raumgitter bilden. Ein Raumgitter besteht bekanntlich aus drei Scharen paralleler äquidistanter Ebenen; diese Ebenen zerlegen den Raum in lauter kongruente Parallelepipeda, woraus die regelmässige Verteilung der Eckpunkte unmittelbar einleuchtet. Setzt man nun in jeden dieser Eckpunkte je eine gleichartige Molekel ein, und zwar so,

[1]) Vgl. z. B. Groth, Über die Molekularbeschaffenheit der Krystalle. München 1888. [2]) Vgl. Über die Elastizitätsverhältnisse der Krystalle, a. a. O. S. 47.

dass alle Molekeln parallel zu einander stehen, so erhält man einen Bravaisschen Molekelhaufen. Durch geeignete Wahl des Raumgitters und der Molekel kann man bewirken, dass die Symmetrie des zugehörigen Molekelhaufens mit der Symmetrie irgend einer der 32 Krystallklassen übereinstimmt. Die Raumgitter zerfallen nämlich rücksichtlich der Symmetrie in sieben Klassen, welche genau den sieben Krystallsystemen entsprechen. Soll nun für einen Krystall, der irgend einer Abteilung eines Krystallsystems angehört, die ihm entsprechende Struktur hergestellt werden, so benutzt man ein Raumgitter, welches die Symmetrie des Krystallsystems besitzt, und stellt in jeden Gitterpunkt eine Molekel, deren Symmetrie genau mit derjenigen der bezüglichen Unterabteilung übereinstimmt. Gehört der Krystall z. B. der sphenoidischen Hemiedrie des tetragonalen Systems an, so wählt man ein Gitter vom tetragonalen Typus, z. B. eines, dessen Parallelepipedon eine gerade quadratische Säule ist, und stellt in jede Ecke eine Molekel, deren Symmetrie der sphenoidischen Hemiedrie entspricht, wozu sich die bezügliche Krystallform immer am besten eignet. Der so gebildete Molekelhaufen besitzt die verlangte Symmetrie, und das gleiche lässt sich in jedem andern Fall nachweisen.

Wie das Vorstehende lehrt, läuft die Bravaissche Strukturauffassung darauf hinaus, den Molekeln dieselbe Symmetrie beizulegen, welche der Krystall besitzt. Er stattet die kleinsten Teilchen genau mit denjenigen Eigenschaften aus, deren Vorkommen erklärt werden soll; ein Verfahren, das oftmals den ersten Versuch darstellt, um die physikalischen Eigenschaften unserm Verständnis näher zu bringen. Dem gegenüber sind Wiener und Sohncke von der Forderung ausgegangen, für die Erklärung der Symmetrie allein die Anordnung der individuellen Bausteine ins Auge zu fassen. Dieser Forderung kann, wie ich nachgewiesen habe, im vollsten Umfang genügt werden; für jede der 32 Krystallklassen giebt es Molekelhaufen, welche, wie auch immer die Molekel beschaffen sein mag, die Symmetrie der bezüglichen Krystallklasse besitzen. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass diese Molekelhaufen gerade diejenigen 230 sind, deren Existenz oben (S. 165) bereits angeführt wurde. Für die Strukturauffassung, welche von diesen 230 Molekelhaufen ausgeht, unterliegt die Molekel weder nach Form noch Wirkungsweise irgend einer positiven Bestimmung. Sie kann in allen Fällen so spezialisiert werden, wie es die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Krystallsubstanz erfordern, und bei jeder Bestimmung der Molekelqualität behält der Molekelhaufen die ihm eigentümliche Symmetrie.

Die hiermit skizzierte Strukturauffassung ist daher mit jeder Annahme verträglich, welche sich zur Erklärung der Naturerscheinungen als nötig erweisen sollte, und genügt insofern allen Ansprüchen, welche man von krystallographischer Seite an sie stellen kann. Wir wollen die dieser Auffassung entsprechende Theorie, da sie zur Erklärung der Symmetrie ganz auf die Molekelqualität verzichtet, als reine Strukturtheorie bezeichnen.

Die Möglichkeit, zwischen die beiden vorstehend genannten Strukturtheorien noch eine Reihe anderer Strukturauffassungen einzuordnen, beruht darauf, dass sich die Gesamtsymmetrie eines Krystalles im allgemeinen so in zwei Teile zerlegen lässt, dass einer von beiden der Molekel aufgeprägt wird, während sich der andere in der Anordnung, d. h. in der Art des Aufbaues darstellt. Jeder derartigen Zweiteilung der Krystallsymmetrie entspricht eine andere Strukturvorstellung; je höher die Symmetrie eines Krystalles ist, um so mannigfaltiger ist im allgemeinen die Art, auf welche die Zweiteilung ausgeführt werden kann. Es handele sich beispielsweise darum, die Substanz eines Krystalles von rhombischer Holoedrie durch einen regelmässigen Molekelhaufen darzustellen. Die Symmetrieelemente dieser Krystallklasse bestehen in drei Symmetrieebenen, drei zweizähligen Symmetrieaxen und einem Symmetriezentrum. Demgemäss kann man der Molekel alle diese Symmetrieelemente zuerteilen, oder nur einen Teil derselben, oder aber sie von aller Symmetrie frei lassen. Die erste Möglichkeit entspricht der Gittertheorie, die letzte der reinen Strukturtheorie. Soll der Molekel nur ein Teil der Symmetrieeigenschaften zukommen, so können dies, wie leicht ersichtlich, nur die Symmetrieelemente einer Unterabteilung des rhombischen, monoklinen oder triklinen Systems sein, also beispielsweise die drei Symmetrieaxen, oder eine Symmetrieebene und eine zu ihr senkrechte Axe, oder eine blosse Symmetrieebene, oder ein blosses Symmetriezentrum u. s. w. u. s. w. In allen diesen Fällen lassen sich, wie ich ausführlich erörtert habe, Molekelhaufen mit den genannten Molekeln so konstruieren, dass ihre Gesamtsymmetrie diejenige der rhombischen Holoedrie ist.

Dies ist das Ergebnis, zu welchem die mathematische Behandlung der einschlägigen Probleme hingeführt hat. Welche Strukturauffassung in jedem speziellen Fall am zweckmässigsten zu Grunde gelegt wird, ist eine Frage, deren Entscheidung dem Krystallographen überlassen bleiben muss. Von mathematischer Seite kann es sich nur darum handeln, die Gesamtheit aller überhaupt möglichen Strukturauffassungen anzugeben und zu kennzeichnen.

Wenn sich die Krystallographen, soweit überhaupt Strukturtheorien in Frage kommen, bisher im allgemeinen mit der Bravaisschen Theorie begnügt haben, so findet dies vielleicht darin eine Erklärung, dass sich die allgemeinen regelmässigen Molekelhaufen stets in eine bestimmte Zahl Bravaisscher Gitter auflösen lassen. Zu jeder einzelnen Molekel giebt es eine Schar anderer, die mit ihr parallel orientiert sind, und deren Schwerpunkte mit ihr ein Bravaissches Gitter bilden. Stellt sich nun die Notwendigkeit ein, zur Erklärung der Naturerscheinungen über die Bravaissche Theorie hinauszugehen, wie z. B. bei der molekularen Deutung der Cirkularpolarisation, so pflegt man sich damit zu begnügen, die Substanz des Krystalles als aus mehreren ineinander gestellten Gittern bestehend aufzufassen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass diese Vorstellung die Einsicht in das molekulare Gefüge eines Molekelhaufens wesentlich erleichtert. Ganz anders liegen aber die Dinge, wenn es sich darum handelt, für einen bestimmten Krystall eine aus *n* Gittern bestehende regelmässige Molekelanordnung zu ersinnen. Nimmt man die *n* ineinander zu stellenden Gitter beliebig an, so wird der Molekelkomplex die Symmetrie, welche man von ihm verlangt, im allgemeinen nicht besitzen; um solche Lagen der Gitter gegeneinander zu ermitteln, welche einzig und allein ein symmetrisches Verhalten verbürgen, bedarf es gerade der Kenntnis der regelmässigen Molekelhaufen allgemeinster Art. Die Ableitung der 230 krystallographisch brauchbaren Molekelhaufen bedeutet daher in dieser Hinsicht nichts anderes, als eine vollständige Beantwortung der Frage, wie die *n* Gitter zu einander stehen müssen, um einen Krystall von bestimmter Symmetrie darzustellen.

Wenn wirklich die krystallinische Struktur von der Art der allgemeinen regelmässigen Molekelhaufen ist, so ist damit der Kunstgriff aufgedeckt, mittelst dessen, wie Mallard es ausdrückt, die Natur die Aufgabe löst, einen Molekelhaufen aufzubauen, dessen Symmetrie höher ist, als diejenige der Bausteine, aus denen er sich zusammensetzt [1]).

[1]) . . . l'artifice au moyen duquel la nature résout le problème de construire . . . un édifice plus symétrique que les matériaux qui le composent. Vgl. Explication des plénomènes optiques anomaux. Ann. des mines **10**, 161.

Gesetzmässigkeit bei der Absorption der Gase in Flüssigkeiten.

Von

L. W. Winkler.

(Vorgelegt der k. ungar. Akademie d. Wiss. am 19. Oktober 1891 vom Klassenpräsidenten C. v. Than.)

Die Grösse der Absorptionskoeffizienten der Gase im Wasser nimmt mit Zunahme der Temperatur bekanntlich ab; eine Gesetzmässigkeit bei dieser Erscheinung konnte bisher — wenigstens meines Wissens nach — nicht aufgefunden werden, dessen Grund hauptsächlich darin zu suchen ist, dass die älteren Bestimmungen noch ziemlich ungenau waren.

In folgenden Betrachtungen sollen jene Daten als Grundlage dienen, welche ich auf experimentellem Wege unter Leitung des Herrn Prof. C. v. Than gefunden habe. Im Deutschen sind bisher die Resultate bezüglich der Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser publiziert [1]); die Löslichkeitsverhältnisse der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd in Wasser sind bereits in Ungarn veröffentlicht und werden demnächst in den Ber. d. d. chem. Ges. erscheinen.

Betrachten wir folgende Tabelle, in welcher die Absorptionskoeffizienten dieser Gase bei 0° und 20° angegeben sind:

	m	Abs.-Koeffiz. bei 0°.	bei 20°	Perzent. Abnahme
H_2	2	0·02148	0·01819	15·32
N_2	28	0·02348	0·01542	34·33
CO	28	0·03537	0·02319	34·44
NO	30	0·07381	0·04706	36·24
O_2	32	0·04890	0·03103	36·55

Ein Blick auf die Tabelle zeigt, dass die perzentuelle Abnahme bei den verschiedenen Gasen nicht gleich ist, sondern um so grösser, je grösser das Molekulargewicht des Gases. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die perzentuelle Abnahme der Grösse der Absorptionskoeffizienten der Kubikwurzel des Molekulargewichtes des betreffenden Gases nahezu proportional ist.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1889.

	Perzentuelle Abnahme	Kubikwurzel des Molek.-Gew.	Verhältnis
H_2	15·32	1·259	12·17
N_2	34·33	3·037	11·30
CO	34·44	3·037	11·34
NO	36·24	3·107	11·66
O_2	36·55	3·175	11·51

Mithin wird diese Abnahme der Absorptionskoeffizienten durch die Änderung einer physikalischen Eigenschaft des Wassers bedingt; auf empirischem Wege kam ich zum Resultate, dass die verschiedene innere Reibung des Wassers bei verschiedenen Temperaturen die eigentliche Ursache ist. Bedeutet μ die relative innere Reibung des Wassers bei einer gewissen Temperatur, μ_1 bei einer andern, β und β_1 die Absorptionskoeffizienten bei denselben Temperaturen, und m das Molekulargewicht des Gases, so ist der Zusammenhang durch folgende Formel gegeben:

$$\frac{\beta-\beta_1}{\beta}=\frac{\mu-\mu_1}{\mu}\cdot\frac{\sqrt[3]{m}}{k}$$

Wie ersichtlich, enthält die Formel auch eine Konstante, k, welche, da alle übrigen Faktoren bekannt, leicht zu berechnen ist:

$$k=\frac{\mu-\mu_1}{\mu}\cdot\frac{\beta}{\beta-\beta_1}\cdot\sqrt[3]{m}$$

Diese Konstante ergiebt sich auf Grundlage der Absorptionskoeffizienten bei 0° und 20°, wie folgt:

für H_2 : 3·604
„ N_2 : 3·880
„ CO : 3·872
„ NO : 3·759
„ O_2 : 3·810

Der Mittelwert dieser Zahlen, 3·785, ist der Kubikwurzel des Molekulargewichtes des Wassers, $\sqrt[3]{54}=3\cdot7798$, nahezu gleich. Es ist also höchstwahrscheinlich, dass wir es eigentlich mit der Kubikwurzel des Molekulargewichtes zu thun haben, um so mehr, da dann die Dimension des Zählers mit der des Nenners übereinstimmend ist.

Ist also der Asorptionskoeffizient bei einer, respektive zwei Temperaturen gegeben, so lässt sich der Absorptionskoeffizient für jede andere Temperatur durch folgende Formeln berechnen:

(1) $$\beta_1=\beta-\left(\frac{\mu-\mu_1}{\mu}\cdot\frac{\sqrt[3]{m}}{k}\right)\beta$$ oder

(2) $$\beta_1=\beta-\left(\frac{\mu-\mu_1}{\mu}\cdot\sqrt[3]{\frac{m}{M}}\right)\beta$$

Als relative innere Reibung des Wassers wurden die Mittelwerte jener Bestimmungen benützt, welche Graetz in seiner Abhandlung „Über die Reibung von Flüssigkeiten“ [1]) anführt. Die Mittelwerte sind folgende:

bei 0°	100·00	bei 25°	49·85
„ 5°	84·93	„ 30°	44·99
„ 10°	73·14	„ 40°	36·96
„ 15°	63·70	„ 50°	31·17
„ 20°	56·15	„ 60°	26.93

Die Berechnungen wurden mit beiden Formeln durchgeführt. Als Grundlage diente bei Formel (1) der Absorptionskoeffizient bei 0° und 20°, bei Formel (2) der bei 0°. Die Berechnung ergab folgende Werte:

Wasserstoff.

		Berechnet	
t	Gefunden	$k = 3{\cdot}604$	$k = \sqrt[3]{M}$
0°	0·02148	0·02148	0·02148
5°	0·02044	0·02035	0·02040
10°	0·01955	0·01946	0·01956
15°	0·01883	0·01876	0·01888
20°	0·01819	0·01819	0·01834
25°	0·01754	0·01772	00·1789
30°	0·01699	0·01735	0·01754
40°	0·01644	0·01675	0·01697
50°	0·01608	0·01631	0·01656
60°	0·01600	0·01600	0·01625

Stickstoff.

		$k = 3{\cdot}880$	$k = \sqrt[3]{M}$
0°	0·02348	0·02348	0·02348
5°	0·02081	0·02071	0·02064
10°	0·01857	0·01854	0·01841
15°	0·01682	0·01681	0·01663
20°	0·01542	0·01542	0·01521
25°	0·01431	0·01426	0·01402
30°	0·01340	0·01337	0·01310
40°	0·01183	0·01189	0·01159
50°	0·01087	0·01083	0·01049
60°	0·01022	0·01005	0·00969

Kohlenoxyd.

		$k = 3{\cdot}872$	$k = \sqrt[3]{M}$
0°	0·03537	0·03537	0·03537
5°	0·03149	0·03119	0·03109
10°	0·02816	0·02792	0·02774
15°	0·02543	0·02530	0·02505
20°	0·02319	0·02319	0·02291

[1]) Wied. Ann. **34**, 37.

t	Gefunden	Berechnet $k = 3{\cdot}872$	$k = \sqrt[3]{M}$
25°	0·02141	0·02146	0·02112
30°	0·01998	0·02011	0·01974
40°	0·01775	0·01788	0·01745
50°	0·01615	0·01627	0·01581
60°	0·01488	0·01510	0·01460

Stickoxyd.

t	Gefunden	$k = 3{\cdot}759$	$k = \sqrt[3]{M}$
0°	0·07381	0·07381	0·07381
5°	0·06461	0·06462	0·06467
10°	0·05709	0·05742	0·05751
15°	0·05147	0·05166	0·05178
20°	0·04706	0·04706	0·04720
25°	0·04323	0·04321	0·04338
30°	0·04004	0·04025	0·04043
40°	0·03507	0·03535	0·03556
50°	0·03152	0·03182	0·03205
60°	0·02954	0·02923	0·02947

Sauerstoff.

t	Gefunden	$k = 3{\cdot}810$	$k = \sqrt[3]{M}$
0°	0·04890	0·04890	0·04890
5°	0·04286	0·04276	0·04271
10°	0·03802	0·03795	0·03787
15°	0·03415	0·03411	0·03399
20°	0·03103	0·03103	0·03089
25°	0·02844	0·02846	0·02830
30°	0·02616	0·02648	0·02631
40°	0·02306	0·02321	0·02300
50°	0·02090	0·02085	0·02063
60°	0·01946	0·01912	0·01889

Wie aus diesen Tabellen ersichtlich, ist die Übereinstimmung der gefundenen mit den berechneten Werten bei diesen Gasen eine genügende.

Bei jenen Gasen, welche auf das Wasser auch chemisch einwirken, wird diese Gesetzmässigkeit durch die chemische Wirkung verdeckt. Ferner scheint diese Gesetzmässigkeit nur für „permanente“ Gase gültig zu sein, im allgemeinen also nur oberhalb der kritischsn Temperatur des Gases.

Jedenfalls übt die Änderung der Dichte des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ebenfalls einen Einfluss auf die Grösse des Absorptionskoeffizienten. Bei niedrigen Temperaturen ist der Ausdehnungskoeffizient des Wassers klein, so dass der Einfluss der Dichte minimal ist. Es ist höchstwahrscheinlich, dass mit der Volumzunahme des Was-

sers auch das Absorptionsvermögen zunimmt. Die innere Reibung des Wassers nimmt mit Zunahme der Temperatur ab, diese Abnahme wird aber immer geringer; die Volumzunahme hingegen wird immer bedeutender. Es muss daher der Absorptionskoeffizient bei einer gewissen Temperatur ein Minimum erreichen und darauf zunehmen. Dies zeigt sich beim Wasserstoff schon über 60° C., zufolge seines kleinen Molekulargewichtes.

Diese Gesetzmässigkeit ist meiner Ansicht nach von allgemeiner Gültigkeit. Da jedoch die durch die Temperatur bedingte Dichtigkeitsänderung bei anderen Flüssigkeiten als Wasser eine viel bedeutendere ist, und wir den Einfluss derselben nicht kennen, so lässt sich die Allgemeinheit dieser Beziehung derzeit noch nicht konstatieren.

Der Zweck meiner zukünftigen Arbeit wäre, diese Verhältnisse näher zu studieren.

Aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Prof. C. v. Than.
Budapest, Anfang Dezember 1891.

Beiträge zur Kenntnis der komplexen Salze der schwefligen Säure.

Von

K. Barth.

Durch die Streckersche[1]) Reaktion — Einwirkung der Alkyljodide auf die Alkalisalze der schwefligen Säure — und das Verhalten der alkylsulfosauren Salze und Ester ist die Auffassung der Konstitution der schwefligen Säure, dass in derselben das eine Wasserstoffatom direkt an den sechswertigen Schwefel, das andere vermitteltst eines Sauerstoffatoms an denselben gebunden, also als Hydroxylwasserstoff vorhanden sei, allgemein geworden. Infolge dieser Konstitution, $HS^{VI}O_2.OH$, sagte Michaelis[2]) die Existenz zweier isomerer Doppelsalze der schwefligen Säure mit Kalium und Natrium voraus. In dem einen derselben soll einmal das Kalium den an den Schwefel gebundenen Wasserstoff und das Natrium den Hydroxylwasserstoff ersetzen, während in dem anderen das Umgekehrte der Fall sein soll.

A. Röhrig[3]) und A. Schwicker[4]) haben diese beiden Salze erhalten, indem sie Lösungen des saueren Natriumsulfits, resp. des saueren Kaliumsulfits mit der entsprechenden Menge Kalium-, resp. Natriumkarbonat sättigten. Ersterer erhielt aus den Lösungen durch Zusatz von Alkohol kleine Krystalle von der Zusammensetzung $KNaSO_3 + 2H_2O$, während letzterer die im Exsikkator erzielten Krystalle von KSO_2ONa mit einer Molekel Wasser und die von $NaSO_2OK$ mit zwei Molekeln Wasser fand. Diese Produkte führte Schwicker durch mehrstündiges Erhitzen mit Jodäthyl im geschlossenen Rohr auf ca. 140° in die Doppelsalze der äthylsulfosauren Alkalien mit Alkalijodiden, $4C_2H_5SO_2ONa + 1JK$ und $4C_2H_5SO_2OK + 1JNa$, über. Durch Kochen mit Schwefelammonium, das mit Schwefel gesättigt war, resultierten ihm aus den isomeren Alkalisulfiten die isomeren Thiosulfate $KS_2O_2ONa + 2H_2O$ und $NaS_2O_2OK + 2H_2O$, die mit Bromäthyl am Rückflusskühler mehrere Stunden er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **148**, 90. [2]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem. **1**, 635.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. **37**, 250. [4]) Berl. Ber. **22**, 1728.

wärmt, ihm die äthylthiosulfosauren Salze, $C_2H_5S_2O_3Na + 1H_2O$ und $C_2H_5S_2O_3K$, gaben (Buntes Reaktion)[1].

Ich gebe zunächst die von mir bei der Darstellung dieser Salze erhaltenen Resultate. Da die frisch bereiteten Lösungen zugleich zu Bestimmungen der Leitfähigkeit und des Molekulargewichtes durch die Gefrierpunktserniedrigungen benutzt werden sollten, so mussten sie natürlich kohlensäurefrei sein. Sie wurden daher auf folgende Weise bereitet. Eine genau gemessene Menge titrierter Natronlauge, resp. Kalilauge, wurde in ein langhalsiges Messkölbchen gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Die eine Durchbohrung trug eine weite Einleitungsröhre, während die andere mit einem nur unter den Stopfen reichenden, 10 cm langen kapillaren Glasrohr versehen war. Das Kölbchen wurde dann genau gewogen und sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd, aus Natriumbisulfitlösung und konzentrierter Schwefelsäure bereitet, eingeleitet, bis das Kölbchen die der Bildung des saueren Sulfits entsprechende Gewichtszunahme zeigte. Ergab die Wägung einen Überschuss an schwefliger Säure, so wurde die berechnete Menge Alkali noch hinzugefügt; ein kleiner Überschuss wurde durch Einleiten von Wasserstoff entfernt. Zu dieser Lösung wurde unter Kühlung und Schwenken die berechnete Menge Natronlauge, resp. Kalilauge aus einer Bürette hinzugefügt.

Natron- und Kalilauge waren aus den Metallen bereitet. Die Gefahr einer Entführung von Wasserdampf aus dem Kölbchen durch den Strom des Schwefeldioxyds ist ganz gering, denn dieses wird, wenn die Lösung durch Eis oder kaltes Wasser gekühlt wird, vollständig absorbiert. Die enthaltenen Lösungen wurden zur Kontrolle des Verfahrens analysiert und der wirkliche Gehalt an schwefliger Säure und Alkalien mit den hineingebrachten Mengen bis auf einen selten über 2—3 pro Mille steigenden Fehler übereinstimmend gefunden.

Über Schwefelsäure krystallisierten aus den Lösungen KSO_2ONa gelbe dicke Krusten von ziemlich grossen, wenig durchsichtigen und unscharf umrandeten Krystallen von tafelförmigem Habitus, die sich nicht zu krystallographischen Messungen eigneten. Mitunter war die Masse weniger kompakt und liess sich in der Flüssigkeit zu gelblichen, fettglänzenden kleinen Schuppen zerdrücken.

Das Salz wurde zwischen Filtrierpapier getrocknet. Es gaben:

Ia. 0·8128 g Substanz mit Bromwasser oxydiert . . 1·3277 g $BaSO_4$
Ib. 0·9930 g „ „ H_2SO_4 zur Trockne gedampft und geglüht . 1·0940 g $KNaSO_4$
Der Glührückstand gab 1·6245 g $BaSO_4$

[1] Berl. Ber. 7, 646.

II.	0·7850 g Substanz nach Ib behandelt	. . . . . .	0·8658 g $KNaSO_4$
		mit	1·2834 g $BaSO_4$
III.	0·7110 g „ „ Ia behandelt	. . . . . .	1·1638 g $BaSO_4$
	0·7792 g „ „ Ib behandelt	. . . . . .	0·8589 g $KNaSO_4$
		mit	1·2730 g $BaSO_4$
IV.	0·8405 g „ „ Ia behandelt	. . . . . .	1·3580 g $BaSO_4$
	0·8752 g „ „ Ib behandelt	. . . . . .	0·9592 g $KNaSO_4$
		mit	1·4234 g $BaSO_4$

Gefunden	I.	II.	III.	IV.	Berechnet	
SO_3	56·10	—	56·22	55·44	56·28	%
KNa	43·31 (61·17)	43·34 (61·07)	43·25 (61·06)	43·06 (61·05)	43·72 (60·70)	„

Die in Klammer beigefügten Zahlen geben die im Kaliumnatriumsulfat gefundenen Prozent SO_4 an.

Es lag also ein wasserfreies Salz von der Zusammensetzung $NaKSO_3$ vor.

Aus den Lösungen des Salzes $NaSO_2OK$ schieden sich im Vakuum über Schwefelsäure gelbe Krusten von harten, undeutlichen, keilförmigen Krystallen aus. Von diesem Salz gaben:

Ia.	0·7665 g Substanz mit Bromwasser oxydiert	.	1·2544 g $BaSO_4$
Ib.	0·8245 g „ „ H_2SO_4 behandelt	. . .	0·9095 g $KNaSO_4$
		mit	1·3455 g $BaSO_4$
II.	0·8405 g „ nach Ia behandelt	. . . . .	1·3660 g $BaSO_4$
	0·8160 g „ „ Ib „	. . . . .	0·8993 g $KNaSO_4$
		mit	1·3339 g $BaSO_4$

	Gefunden			
	I.	II.	Berechnet	
SO_3	56·19	55·76	56·28	%
NaK	43·35 (60·95)	43·31 (61·06)	43·72 (60·70)	„

Auch dieses Salz erwies sich wasserfrei. Beide Salze zeigen übereinstimmend einen etwas höheren Natriumgehalt, wie aus den Schwefelsäurebestimmungen in den geglühten Sulfaten hervorgeht.

Die Krystallisation der Salze erfolgt sehr langsam. Röhrig bemerkt, dass er nur in der Winterkälte Krystalle erhalten habe. Ich wiederholte daher diese Versuche im Winter und erhielt aus den Lösungen KSO_2ONa kleine gelbliche harte Säulen. Die Analyse des zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

Ia.	0·7532 g Substanz gaben mit Bromwasser oxydiert	.	1·1041 g $BaSO_4$
Ib.	0·8945 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt	. . .	0·8896 g $KNaSO_4$
		mit	1·3142 g $BaSO_4$
II.	1·2136 g „ „ nach Ia behandelt	. . . . .	1·7580 g $BaSO_4$
	0·8101 g „ „ „ Ib „	. . . . .	0·7982 g $KNaSO_4$
		mit	1·1792 g $BaSO_4$

	Gefunden I.	II.	Berechnet	
SO_3	50·39	49·75	49·95	%
KNa	39·13 (60·90)	38·72 (60·88)	38·81 (60·70)	„
$1 H_2O$ (Diff.)	10·48	11·53	11·24	„

Aus den Lösungen des Salzes $NaSO_2OK$ wurden sternförmig vereinigte sehr kleine nadelförmige Krystalle erhalten.

Ia. 0·8162 g Substanz gaben mit Bromwasser oxydiert . 1·0740 g $BaSO_4$
Ib. 0·7620 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt . . . 0·6807 g $KNaSO_4$
mit 1·0053 g $BaSO_4$
II. 0·4584 g „ „ nach Ia behandelt . . . . . 0·6027 g $BaSO_4$

	Gefunden I.	II.	Berechnet	
SO_3	45·20	45·14	44·92	%
KNa	35·10 (60·85)	—	34·89 (60·70)	„
$2 H_2O$ (Diff.)	19·70	—	20·19	„

Diese Salze zeigen also die von **Schwicker** angegebene Zusammensetzung. Dieselben erschienen mitunter auch bei Zimmertemperatur vor der Krystallisation der wasserfreien Doppelsalze. Ich konnte dieselben aber immer nur in geringen Mengen erhalten.

Füllungen mit Alkohol gaben mir wasserfreie Salze, deren Analysen hier folgen. Der geringe Wassergehalt wurde durch Trocknen im Vakuum bestimmt.

	$NaSO_2OK$ Gef.	wasserfrei ber.	KSO_2ONa Gef.	wasserfrei ber.	Ber.	
SO_3	55·07	56·37	55·41	55·93	56·28	%
NaK	42·62	43·63	43·70	44·07	43·72	„
H_2O	2·10		0·70			

Fasst man diese isomeren Alkalisulfite auch in ihren wässrigen Lösungen als einheitliche und beständige Körper auf, so würde man damit in Widerspruch mit der Theorie der elektrolytischen Dissociation von **Svante Arrhenius** geraten.

Nach derselben zerfallen die Elektrolyte in wässrigen Lösungen in positiv und negativ elektrisch geladene Ionen, die frei beweglich und unabhängig voneinander in der Lösung sind. Da uns Kalium und Natrium in den wässrigen Lösungen ihrer Salze immer als in den Ionenzustand übergehend bekannt sind, so liegen hier aller Voraussicht nach in beiden Salzen die einwertigen positiven Ionen Kalium und Natrium und das zweiwertige negative Ion SO_3 vor, die mit dem nicht dissociierten Anteil des gelösten Salzes im Gleichgewicht stehen müssen.

Wird die Lösung des Salzes KSO_2ONa konzentriert, so muss ein Teil der in Ionen zerfallenen Molekeln zusammentreten. Es ist wohl

nicht anzunehmen, dass dies in der Weise geschehen muss, dass sich wieder Molekeln von der Konstitution KSO_2ONa zurückbilden, sondern es liegt die Möglichkeit vor, dass aus den Ionen K, Na und SO_3 Molekeln von K_2SO_3, Na_2SO_3, $NaSO_2OK$ und KSO_2ONa entstehen können. Folgt man der Anschauung Guldbergs und Waages, dass der Zustand des chemischen Gleichgewichts der eines beweglichen Gleichgewichts ist, so muss die teilweise Umwandlung des entstandenen Doppelsalzes in die anderen aus den Ionen möglichen Verbindungen auch ohne Konzentrationsänderung vor sich gehen. In den Lösungen der Doppelsalze muss sich ein Gleichgewichtszustand herstellen zwischen jenen vier aus den Ionen möglichen unzersetzten Salzmolekeln sowohl untereinander als mit dem dissociierten Anteil.

Während für Kalium- und Natriumsulfit die Identität des Gleichgewichtszustandes zwischen dem dissociierten und dem nicht zerfallenen Anteil nicht notwendig erscheint, obgleich Kalium- und Natriumsalze für gewöhnlich denselben Dissociationsgrad zeigen, so ist sie eben für die Doppelsalze KSO_2ONa und $NaSO_2OK$ bedingt durch die Gleichheit der in ihnen enthaltenen Ionen. Ebenso muss sich im nicht dissociierten Anteil der Doppelsalze in längerer oder kürzerer Zeit dasselbe Gleichgewicht zwischen den vier möglichen Verbindungen herstellen. Ausgeschlossen würde dieser Vorgang sein, und die Salze würden auch in ihren Lösungen ihre konstitutionell mögliche Verschiedenheit bewahren, wenn dieselben nur in zwei Ionen zerfielen, wenn das an den Schwefel gebundene Metallatom elektrolytisch unabspaltbar mit dem Ion SO_3 zu einem einwertigen, komplexen negativen Ion R^ISO_3 zusammentreten würde. Es wären dann die Doppelsalze binäre Elektrolyte.

Es ist durch die Messung W. Ostwalds[1]) bekannt, dass sich die schweflige Säure in ihrem Leitvermögen wie eine einbasische Säure verhält, also in die Ionen H und HSO_3 zerfällt. Da ich die verdünnten Lösungen der Alkalisulfite aus den Hydroxyden und freier Säure herstellte, wurde die Messung zur Prüfung meiner Säure wiederholt. Das verwendete Wasser wurde hier wie weiterhin durch mehrstündiges Durchleiten von Wasserstoff von Luft[2]) befreit, da durch langes Kochen in Glasgefässen die Leitfähigkeit desselben bedeutend erhöht wird. Das sorgfältig gewaschene Schwefeldioxyd wurde mit einem Wasserstoffstrom in Wasser eingeleitet und die wässrige Säure unter Wasserstoffdruck aufbewahrt und aus der Bürette gelassen. Der Gehalt wurde durch Oxydation mit Bromwasser und Fällung als schwefelsaures Baryum und

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **32**, 314. [2]) Ebenda.

durch Titration mit Jod festgestellt. Beide Methoden gaben bis auf 1—2 pro Mille übereinstimmende Zahlen. Die Messung des Widerstandes geschah nach der von F. Kohlrausch[1]) angegebenen Methode in der von W. Ostwald beschriebenen Form bei einer Temperatur von 25°. Die folgenden Zahlen sind molekulare Leitfähigkeiten, unter *v* ist die Anzahl Liter angegeben, in der eine Molekel H_2SO_3 enthalten ist.

HSO_2OH.

v	I.	II.	Mittel	Ostwald
32	177·8	177·2	177·5	176·8
64	215·4	214·4	214·9	213·0
128	248·2	248·7	248·5	250·3
256	278·6	279·5	279·0	282·6
512	302·6	304·1	303·3	308·0
1024	324·2	325·3	324·7	327·6

Trotzdem während der Messung Wasserstoff über die Flüssigkeit im Messgefäss geleitet wurde, so bereitet doch die durch das Platinschwarz der Elektroden bewirkte Oxydation ziemliche Schwierigkeit, so dass man nur bei raschem Verfahren ohne Rücksichtnahme auf eine vollständig genaue Einstellung der Temperatur im Messgefäss nach jeder Verdünnung angenähert übereinstimmende Zahlen erhält.

Die saueren Sulfite der Alkalien zeigen noch vollständig dieselbe Eigentümlichkeit der schwefligen Säure, nur in zwei Ionen zu zerfallen, wie aus ihren hier folgenden Leitfähigkeiten hervorgeht.

	HSO_2ONa.				$HSO_2.OK$				
v	I.	II.	III.	Mittel	I.	II.	III.	Mittel	*d*
32	80·8	80·7	81·2	80·9	103·3	101.6	102·3	101·9	21·0
64	84·7	84·5	85·1	84·7	107·6	106·1	107·0	106·5	21·8
128	88·7	88·4	89·1	88·7	110·9	110·5	110·8	110·7	22·0
256	92·4	92·2	92·9	92·5	115·9	114·6	114·8	114·7	22·2
512	95·7	95·6	?96·3	95·8	120·0	118·3	118·9	118·6	22·8
1024	98·8	98·9	?99·5	98·8	124·0?	121·8	121·9	121·8	23·0

Auch hier musste sehr rasch verfahren werden, und sind die Zahlen namentlich der letzten Verdünnungen etwas unsicher und wohl um einige Einheiten zu hoch. Wie von W. Ostwald[2]) gezeigt und von P. Walden[3]) an einer grossen Reihe von Salzen geprüft worden ist, eignet sich die Bestimmung des äquivalenten Leitvermögens zur Ermittelung der Basicität der Säuren. Die Natriumsalze einbasischer Säuren weisen eine Zunahme dieser Grösse um 10—13 Einheiten von

---

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. **6**, 2.

[2]) Diese Zeitschr. **1**, 97. [3]) Ebenda **1**, 530.

den Verdünnungen 32—1024 auf, die zweibasischen Säuren eine solche von rund 20 Einheiten.

Für das Natriumbisulfit ist der Wert 18 gefunden worden, doch ist derselbe beeinflusst und zu hoch ausgefallen durch die Oxydation während der Messung. Ein Vergleich mit der Leitfähigkeit der saueren Sulfate giebt Aufschluss, dass sich in den Bisulfiten der Wasserstoff nicht an der Überführung der Elektrizität beteiligt.

v	$SO_2 \begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix}$	$SO_2 \begin{matrix} OH \\ OK \end{matrix}$	d
32	298·8	318·5	19·7
64	343·5	361·6	18·1
128	383·0	401·8	18·8
256	422·0	440·8	18·8
512	457·5	476·0	18·5
1024	481·0	498·0	17·0

Nach F. Kohlrausch[1]) ist das Leitvermögen eine additive Eigenschaft und setzt sich aus den den positiven und negativen Ionen eigentümlichen Werten zusammen. Auf äquivalente Mengen bezogen, repräsentiert sie unmittelbar die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen bei Überführung der Elektrizität. Der Wasserstoff besitzt die grösste Wanderungsgeschwindigkeit, die ermittelt worden ist; sie tritt deutlich aus den Werten des Leitvermögens der saueren Sulfate hervor, während sich die der saueren Sulfite der für die Neutralsalze gefundenen Grössenordnung einreihen. Das sauere Sulfit zerfällt also in das positive Metallion und das negative Ion HSO_3. Die in der Spalte d verzeichneten Werte sind die Unterschiede der Leitfähigkeiten der Kalium- und Natriumsalze und sind gleich der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kalium und Natrium. Bei den saueren Sulfiten sind sie etwas zu hoch, bei den saueren Sulfaten normal gefunden worden.

Wie Lunge[2]) angegeben hat, lässt sich die schweflige Säure mit Methylorange als Indikator und Natron- oder Kalilauge titrieren; der Farbenumschlag tritt aber ein, wenn die Bildung des Bisulfits erfolgt ist. Es steht dies Verhalten in unmittelbarem Zusammenhange mit dem Zerfall der schwefligen Säure und des Bisulfits in die Ionen HSO_3, H und HSO_3, Na. Die Lösung ist gegen Methylorange neutral, wenn keine Wasserstoffionen mehr vorhanden sind. Dass die Farbenänderung nicht von einer hydrolytischen Spaltung des neutralen Sulfits herrührt, geht daraus hervor, dass sie bei Anwendung von Phenol-

[1]) Wied. Ann. **6**, 617. [2]) Dinglers polytechn. Journ. **250**, 530.

phtalëin oder Rosolsäure erst bei vollständiger Neutralisation auftritt. Die leichte Bildung des Anhydrids der schwefligen Säure aus ihrem Hydrat lässt sich wohl ebenfalls auf ihre Konstitution zurückführen; sie enthält die Ionen des Wassers, ein Wasserstoffatom und eine Hydroxylgruppe, an dasselbe Schwefelatom gebunden.

Wird das an den Schwefel gebundene Wasserstoffatom durch Kalium oder Natrium ersetzt, so verhält sie sich ganz wie eine zweibasische Säure, wie die folgenden Messungen des Leitvermögens und der Gefrierpunktserniedrigungen des Natrium- und Kaliumsulfits und der Doppelsalze unzweifelhaft darlegen. Die konzentrierten Lösungen wurden in der oben angegebenen Art durch Einleiten von Schwefeldioxyd in die Alkalien hergestellt. Die Messung geschah in einem *U*förmigen Gefäss mit platinierten, cylindrischen Elektroden. Die Kapazität desselben betrug 2620 und wurden vorher Chlorkalium und Chlornatrium in demselben gemessen und richtige Werte erhalten. Die verdünnten Lösungen wurden durch Zusammenfügen von berechneten Volumen titrierten Alkalis und Säure bereitet und in einem cylindrischen Messgefäss von der Kapazität 102·3 gemessen.

Konzentrierte Lösungen.

	$^1/_2\,Na_2SO_3$.			$^1/_2\,K_2SO_3$.			$^1/_2\,KSO_2ONa$.			$^1/_2\,NaSO_2OK$.		
v			Mittel			Mittel			Mittel			Mittel
0·25	25·7	25·7	25·7	—	—	—	37·4	37·6	37·5	37·6	37·6	37·6
0·5	39·4	39·9	39·6	64·9	64·9	64·9	50·9	51·0	51·0	50·9	51·0	51·0
1	50·5	50·7	50·6	72·9	73·3	73·1	61·8	61·8	61·8	61·8	61·8	61·8
2	60·0	60·2	60·1	81·0	81·2	81·1	70·1	70·0	70·1	70·1	70·0	70·1
4	68·3	68·4	68·4	89·2	89·0	89·1	77·8	77·6	77·7	78·1	78·0	78·0
8	74·8	75·3	75·0	97·0	96·7	96·8	85·4	85·1	85·2	85·4	85·2	85·3
16	82·2	82·4	82·3	104·2	104·0	104·1	92·1	92·5	92·3	92·5	92·5	92·5
32	88·1	88·6	88·3	111·8	111·4	111·6	99·1	99·1	99·1	99·1	99·1	99·1

Verdünnte Lösungen.

	$^1/_2\,Na_2SO_3$.			$^1/_2\,K_2SO_3$.			$^1/_2\,KSO_2ONa$.			$^1/_2\,NaSO_2OK$.		
v			Mittel			Mittel			Mittel			Mittel
16	82·4	82·7	82·6	104·3	104·6	104·5	91·7	91·9	91·8	92·0	92·0	92·0
32	88·9	89·1	89·0	112·1	112·6	112·4	98·8	97·9	98·4	98·3	97·8	98·1
64	94·9	95·1	95·0	118·3	117·8	118·1	104·2	103·9	104·1	104·2	103·8	104·0
128	99·7	100	99·9	123·1	122·9	123·0	109·4	108·9	109·2	109·3	108·9	109·1
256	103·5	104·1	103·8	127·5	127·0	127·3	113·9	113·1	113·5	113·6	113·6	113·6
512	105·8	106·5	106·2	131·3	130·5	130·9	116·6	115·9	116·3	116·2	116·4	116·3
1024	107·3	107·7	107·5	135·2	134·7	134·9	117·9	117·0	117·5	117·6	118·1	117·9
Zunahme *v* 32 — *v* 1024		18·5			22·3			19·1			19·8	

Übersicht über Mittelwerte und Differenzen.

v	$^1/_2\,Na_2SO_3$	$^1/_2\,K_2SO_3$	$^1/_2\,KNaSO_3$	d_1	D	d_2
0·25	25·7	—	37·6	11·9	—	—
0·5	39·6	64·9	51·0	11·4	25·3	13·9
1	50·6	73·1	61·8	11·2	22·5	11·3
2	60·1	81·1	70·1	10·0	21·0	11·0
4	68·4	89·1	77·9	9·5	20·7	11·2
8	75·0	96·8	85·3	10·3	21·8	11·5
16	82·3	104·1	92·4	10·1	21·8	11·7
32	88·3	111·6	99·1	10·8	23·3	12·5
16	82·6	104·5	91·9	9·3	21·9	12·6
32	89·0	112·4	98·3	9·3	23·4	14·1
64	95·0	118·1	104.1	9·1	23·1	14·0
128	99·9	123·0	109·2	9·3	23·1	13·8
256	103·8	127·3	113·6	9·8	23·5	13·7
512	106·2	130·9	116·3	10·1	24·7	14·6
1024	107·5	134·7	117·7	10·2	27·2	17·0

Eine merkliche Oxydation trat hier nur bei den verdünnteren Lösungen ein. Die Leitfähigkeit dieser äquivalenten Lösungen nimmt von $v = 32$ bis $v = 1024$ bei dem Natriumsulfit um 18·5, bei dem Kaliumsulfit um 22·1, bei den Doppelsalzen um 19·4 Einheiten zu; sie besitzen also ganz das Verhalten zweibasischer Salze. Die beiden Doppelsalzlösungen leiten in allen Konzentrationen gleich, besitzen also immer denselben Dissociationsgrad und sind in ihrem dissociierten Anteil identisch. Das Leitvermögen ist unabhängig von der immerhin noch möglichen Verschiedenheit des nicht dissociierten Anteils, der Anordnung der Ionen in demselben. Die Differenz zwischen Kalium- und Natriumsulfit ist unter D angegeben; sie ist beträchtlich höher, namentlich in den verdünnteren Lösungen, als ihr gewöhnlicher Wert 18—19 gefunden worden. Es mag dies teils an einer stärkeren Dissociation des Kaliumsulfits, worauf die Gefrierpunktserniedrigungen hinweisen, teils an einer leichteren Oxydierbarkeit gegenüber Natriumsulfit, die beim Messen beobachtet wurde, liegen. Unter d_1 stehen die Differenzen der Werte des Doppelsalzes und des Natriumsulfits. Sie sind gleich dem halben Wert des Unterschieds der Wanderungsgeschwindigkeiten von Kalium und Natrium, da in den äquivalenten Lösungen die Hälfte des Natriums durch Kalium ersetzt ist. Die Differenzen d_2 zwischen den Leitfähigkeiten von Kaliumsulfit und Doppelsalz sind aus den oben angegebenen Gründen wiederum etwas höher als d_1; doch wird mit Sicherheit die Teilnahme beider Metallatome an dem Leitvermögen des Doppelsalzes bestätigt.

Die Bestimmung des Molekulargewichts der Sulfite in wässriger Lösung durch die Gefrierpunktserniedrigung giebt ein gleiches Resultat. Dieselbe wurde im Beckmannschen Apparat ausgeführt mit einem in $^1/_{100}$ Grad geteilten Thermometer. Zur Berechnung wurde die aus der Schmelzwärme des Wassers berechnete Konstante 18·9 benutzt.

Na_2SO_3.				K_2SO_3.			
P	*E*	*M*	*i*	*P*	*E*	*M*	*i*
1·30	0·471°	52·0	2·42	1·40	0·435°	60·8	2·60
4·11	1·271°	61·2	2·06	4·48	1·265°	67·0	2·36
8·20	2·392°	64·9	1·95	12·17	3·120°	73·7	2·15
KSO_2ONa.				$NaSO_2OK$.			
1·31	0·431°	57·3	2·48	1·48	1·486°	57·6	2·47
4·40	1·330°	63·0	2·26	5·14	1·522°	63·8	2·23
9·48	2·642°	67·8	2·10	10·86	3·015°	68·1	2·09

P giebt den Prozentgehalt der Lösung an, *E* die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, *M* ist das aus der Formel $\frac{PK}{E}$ berechnete Molekulargewicht, *i* das Verhältnis der gefundenen Molekelzahl zu der vorausgesetzten.

Der Wert *i* liegt selbst bei den konzentrierteren Lösungen über 2 und nähert sich mit grösserer Verdünnung der Zahl 3. Die Molekel eines neutralen Sulfits zerfällt demnach in drei Ionen. Das Kaliumsulfit zeigt einen relativ stärkeren Zerfall als das Natriumsulfit, womit auch die etwas höher gefundene Differenz der Leitfähigkeiten als die gewöhnlich beobachtete übereinstimmt.

Da die neutralen Sulfite nicht binäre Elektrolyte sind, so können also im nicht dissociierten Anteil der Lösungen der Doppelsalze neben diesen auch Molekeln von Kalium- und Natriumsulfit vorhanden sein. Es muss sich daher mit der Zeit in diesem der früher erwähnte Gleichgewichtszustand der vier aus den vorhandenen Ionen möglichen Molekeln herstellen. Aus diesem Lösungsgemisch wird der feste Körper auskrystallisieren, in Bezug auf den die Lösung gesättigt ist. Es ist dies schon daraus ersichtlich, dass die Doppelsalze je nach der Temperatur sich mit verschiedenem Wassergehalt, entweder wasserfrei oder mit einer, resp. zwei Molekeln Wasser abscheiden. Doch wurde aus den Lösungen auch Natriumsulfit erhalten, dessen Abscheidung in denselben die entsprechende Menge Kaliumsulfit bedingt. Nachdem eine Zeit lang wasserfreies Doppelsalz gefallen war, erschienen grosse wasserhelle Prismen, die beim Trocknen zwischen Fliesspapier sehr rasch verwitterten und durch folgende Analyse als $Na_2SO_3 + 7H_2O$ erkannt wurden.

0·6400 g Substanz gaben mit Bromwasser oxydiert 0·6112 g $BaSO_4$
1·0056 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt . . 0·5873 g Na_2SO_4

	Gefunden		Berechnet
SO_3	32·78	0·412	31·75 %
Na_2	18·99	0·410	18·29 „
$7H_2O$ (Diff.)	48·23		49·96 „

Hatte einmal die Krystallisation dieses Körpers begonnen, so bildete er sich vorzugsweise, selbst neben Doppelsalz, weiter, bis zuletzt aus der restierenden an Kaliumsulfit reichen Lösung infolge allmählicher Oxydation Krystalle von Kaliumsulfat hervorgingen.

0·3366 g Substanz gaben 0·4506 g $BaSO_4$
0·3130 g „ „ 0·3126 g K_2SO_4

	Gefunden	Berechnet
SO_4	55·18	55·08 %
K_2	44·86	44·92 „

Diese Erscheinung wurde immer beobachtet, wenn die Krystallisation beider Doppelsalzlösungen hinreichend verfolgt wurde.

Die Abscheidung von Natriumsulfit aus dem Lösungsgemisch gelang noch auf eine andere Weise und zwar vor dem Ausfallen der Doppelsalze. Eine sehr konzentrierte Lösung wurde mit etwas Alkohol versetzt und in eine Kältemischung von Eis und Kochsalz gestellt. Es krystallisierten aus beiden Doppelsalzlösungen feine Nadeln.

Ia. 1·4320 g Substanz gaben mit Bromwasser oxydiert 1·3050 g $BaSO_4$
Ib. 1·6625 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt . . 0·9200 g Na_2SO_4
mit 1·5146 g $BaSO_4$
II. 1·2916 g „ „ nach Ia behandelt . . . . 1·1071 g $BaSO_4$
1·4879 g „ „ „ Ib „ . . . . 0·8287 g Na_2SO_4
mit 1·3558 g $BaSO_4$

	Gefunden		Berechnet	
	I. aus $NaSO_3K$.	II. aus KSO_3Na.		
SO_3	30·85	31·22	31·75	%
Na_2	17·95 (67·84)	18·06 (67·45)	18·29 (67·57)	„
$7H_2O$ (Diff.)	51·20	50·72	49·96	„

Während sich bei gewöhnlicher Temperatur aus den Lösungen zuerst Doppelsalze abscheiden, fällt bei starker Temperaturerniedrigung das Salz $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Dasselbe ist in der Kälte sehr schwer löslich; eine 20prozentige Lösung lässt schon bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung Salz ausfallen.

Es ist nun zu entscheiden, ob die erhaltenen festen Körper die möglichen isomeren Alkalisulfite sind. Sie können ihrer Entstehung nach sein Krystallisationen von Natrium- und Kaliumsulfit in molekularem Verhältnis, die Doppelsalze $NaSO_2OK$ und KSO_2ONa oder nur eins

von beiden, oder schliesslich Gemenge derselben in beliebigem Verhältnis. Das erste ist wohl ausgeschlossen, da es voraussetzt, dass Kaliumsulfit, das wasserfrei krystallisierend nicht bekannt ist, und Natriumsulfit, das erst bei bedeutend höherer Temperatur als wasserfreies Salz aus seinen Lösungen fällt, unter diesen Verhältnissen wasserfrei krystallisieren und dann isomorph sind. Auch widerspricht das Erscheinen von wasserhaltig krystallisiertem Natriumsulfit vor und nach der Abscheidung der Doppelsalze dieser Annahme. Der verschiedene Wassergehalt und die verschiedene Krystallform der bei niederer Temperatur aus ihren Lösungen krystallisierenden Salze spricht dafür, dass die isomeren Körper $NaSO_2OK + 2H_2O$ und $KSO_2ONa + 1H_2O$ in fester Gestalt vorliegen. Wie schon bemerkt, sind die wasserfrei erhaltenen Krystalle wegen ihrer wenig ausgeprägten Form nicht zu Messungen geeignet; es bleibt daher nur der chemische Weg, um in Bezug auf diese eine Entscheidung zu treffen.

Die Überführung in äthylsulfosaure Salze bedingt konzentrierte wässrige Lösungen der Doppelsalze. Diese sind wenig dissociiert, es ist daher der unzersetzte Teil derselben, der vorwiegend aus den Molekeln des gelösten Körpers bestehen wird, aber daneben auch die anderen Sulfite enthalten kann, für den Verlauf der Reaktion

$$R_I SO_2 OR_{II} + C_2H_5J = C_2H_5SO_2OR_{II} + R_IJ$$

massgebend. Man erhält als Reaktionsprodukt die wässrige Lösung zweier binärer Elektrolyte, äthylsulfosaures Alkali und Alkalijodid. In dieser Lösung muss sich ein Gleichgewichtszustand der aus den beiden binären Elektrolyten möglichen vier Salze herstellen. Da Jodwasserstoffsäure und Äthylsulfosäure fast gleich starke Säuren sind und Natrium- und Kaliumsalze ziemlich den gleichen Dissociationsgrad zeigen, so wird das Teilungsverhältnis der beiden Säuren in die beiden Metalle der Gleichheit zustreben. Wird die Lösung zur Trockne gedampft und der Rückstand zur Darstellung der äthylsulfosauren Salze mit Alkohol ausgezogen, so beeinflussen weiterhin die Löslichkeitsverhältnisse dieser und der Jodide in Wasser und Alkohol das schliessliche Resultat. Die Reaktion kann daher nur einen unvollkommenen Einblick in die Konstitution der Doppelsalze gewähren.

Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, wurde bei der Überführung der Doppelsalze in die äthylsulfosauren Salze stets in gleicher Weise verfahren. Nachdem die gleich konzentrierten Lösungen der wasserfreien Krystalle mit Jodäthyl drei Stunden auf 140° erhitzt worden waren, wurde der Inhalt der Einschlussröhren auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, der Rückstand mit siedendem 97proz. Alkohol ausgezogen

und heiss filtriert. Der beim Erkalten sich abscheidende Niederschlag wurde noch einmal aus heissem 99proz. Alkohol umkrystallisiert und dann analysiert.

Das Salz KSO_2ONa muss der Voraussetzung nach das Doppelsalz $4\,C_2H_5SO_2ONa + 1\,JK$ geben. Es wurde ein krystallinisches Produkt erhalten, das unter dem Mikroskop breit nadelförmige Gebilde zeigte.

I. 1) 0·2713 g Substanz gaben mit H_2SO_4 behandelt 0·1480 g $(KNa)SO_4$
mit 0·2152 g $BaSO_4$
2) 0·4805 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt 0·2613 g $(KNa)SO_4$
mit 0·3817 g $BaSO_4$
0·3050 g „ „ 0·0927 g AgJ
II. 1) 0·3220 g „ „ „ H_2SO_4 behandelt 0·1764 g $(KNa)SO_4$
mit 0·2583 g $BaSO_4$
2) 0·3672 g „ „ „ „ behandelt 0·2016 g $(KNa)SO_4$
mit 0·2955 g $BaSO_4$
0·3028 g „ „ 0·1036 g AgJ

Aus der gefundenen Menge der Alkalisulfate und dem durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmten Gehalt an SO_4 derselben berechnet sich mit hinreichender Genauigkeit die Menge von Kalium und Natrium und das Verhältnis beider in der Substanz.

	I.		II.		Ber.
Gef.	1.	2.	1.	2.	$4\,C_2H_5SO_3Na + 1\,JK$
SO_4 im gegl. Sulfat	59·92	60·20	60·33	60.40	64·45 %
$Na:K$	1 : 1·3	1 : 1·2	1 : 1·15	1 : 1·1	4 : 1
(NaK)	21·97	21·82	21·72	21·67	$2\,Na, K$ 18·92 „
J	—	16·43	—	18·49	18·27 „

I und II sind verschiedene Krystallisationen von KSO_2ONa, die im Rohr behandelt wurden. Das Endprodukt sollte Natrium und Kalium im Verhältnis 4 : 1 enthalten. Es wurde ein solches von 1 : 1·2 gefunden. Wenn auch im Rohr vorzugsweise das Salz $C_2H_5SO_3Na$ in konzentrierter Lösung entstanden wäre, so ist doch dann bei dem Eindampfen eine Umsetzung desselben mit Jodkalium in das äthylsulfosaure Kalium und das leichter als Jodkalium lösliche Jodnatrium eingetreten. Dieser Austausch von Kalium gegen Natrium konnte auch in der alkoholischen Lösung beobachtet werden.

1. Es wurden 1·5 g Salz von der unter II angegebenen Zusammensetzung aus heissem 90proz. Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich ein Teil beim Erkalten in gut ausgebildeten Nadeln ab.

0·2478 g Substanz gaben mit H_2SO_4 behandelt 0·1386 g $(KNa)SO_4$
mit 0·1920 g $BaSC_4$
0·1858 g „ „ 0·0588 g AgJ

	Gef.	Ber. f. $4C_2H_5SO_3K + 1JNa$.
SO_4 im geglühten Sulfat	57·07	57·22 %
$Na:K$	1:4·5	1:4
NaK	24·02	24·18 „
J	16·23	17·09 „

2. 1 g desselben Salzes wurde aus 22 ccm 90proz. Alkohol mit 0·7 g Jodkalium umkrystallisiert. Es schieden sich beim Erkalten schöne grosse Nadeln ab.

0·3042 g Substanz gaben mit H_2SO_4 behandelt 0·1728 g $(KNa)SO_4$ mit 0·2295 g $BaSO_4$
0·3310 g „ „ 0·1003 g AgJ

	Gef.	Ber. $4C_2H_5SO_3K + 1JK$
SO_4 im geglühten Sulfat	54·87	55·08 %
K	25·51 (0·652)	25·78 „
J	16·38 (0·129)	16·72 „

Der Versuch 1 zeigt, dass man durch fraktionierte Krystallisation aus dem erhaltenen Gemenge von äthylsulfosaurem Kalium und Natrium das schwerer lösliche Kaliumsalz trennen kann; der Versuch 2 lässt erkennen, dass durch überschüssiges Jodkalium die teilweise Überführung des Gemenges in das reine Kaliumsalz gelingt. Das im Rohr entstehende Jodkalium muss daher den Eintritt des gleichen Teilungsverhältnisses der Jodwasserstoff- und Äthylsulfosäure in die beiden Metalle, Kalium und Natrium, befördern.

Das Salz $NaSO_2OK$ lässt bei der Behandlung mit Jodäthyl nach obigem ein ausgeprägteres Resultat erwarten. Der alkoholische Auszug liess ziemlich grosse Nadeln fallen.

I. 1) 0·3116 g Substanz gaben mit H_2SO_4 behandelt 0·1734 g $(KNa)S_4O$ mit 0·2440 g $BaSO_4$
2) 0·4377 g „ „ „ „ behandelt 0·2439 g $(KNa)SO_4$ mit 0·3428 g $BaSO_4$
0·3284 g „ „ 0.1009 g AgJ
II. 0·3075 g „ „ „ „ behandelt 0·1703 g $(KNa)SO$ mit 0·2391 g $BaSO_4$
0·3121 g „ „ 0·0967 g AgJ

Gef.	I. 1.	I. 2.	II.	Ber. f. $4C_2H_5SO_2OK + 1JNa$
SO_4 im geglühten Sulfat	57·95	57·92	57·85	57·22 %
$Na:K$	1:2·8	1:2·8	1:3	1:4
(NaK)	23·39	23·32	23·42	24·18 „
J	—	16·63	16·74	17·09 „

Das erhaltene Salz hat in weiter Annäherung die erwartete Zusammensetzung. Das entstandene Jodnatrium hatte einen weit geringeren

Einfluss auf das Kaliumsalz der Äthylsulfosäure ausgeübt, als in dem ersten Falle das Jodkalium auf das Natriumsalz.

Ein untrüglicher Schluss auf die verschiedene Konstitution der Sulfite lässt sich aus den erhaltenen Resultaten nicht ziehen, sondern nur der, dass einmal in der angewendeten Lösung mehr Molekeln KSO_2ONa, das andere Mal mehr Molekeln $NaSO_2OK$ vorhanden waren, und daraus folgt nur mit Wahrscheinlichkeit die Isomerie der festen Körper.

Die Unhaltbarkeit derselben in wässriger Lösung wurde noch auf folgende Weise geprüft. In einer $^1/_{10}$ normalen Lösung ist das Kaliumnatriumsulfit bis zu ungefähr 85 Prozent in seine Ionen zerfallen, was durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes gefunden wurde. Wird diese Lösung eingedampft, so lässt sich nicht die Zurückbildung des angewendeten Doppelsalzes erwarten, sondern nur ein Gemenge der vier möglichen Salze, und zwar wird Kalium und Natrium ungefähr je zur Hälfte an den Schwefel direkt gebunden sein. Der Einschluss im Rohr muss dann ein wesentlich verändertes Produkt ergeben, wenn das Salz $NaSO_2OK$, wo die Reaktion mit Jodäthyl in entschiedenem Sinne verläuft, gewählt wird. Selbst bei raschem Eindampfen der verdünnten Lösung oxydierte sich ein zu beträchtlicher Teil des Salzes, es wurde darum aus derselben mit absolutem Alkohol gefällt. Von 8 g Substanz wurden 7 g zurückerhalten, und es ist früher gezeigt worden, dass das durch Alkohol aus der Lösung abgeschiedene Salz Kalium und Natrium in dem molekularen Verhältnis 1 : 1 enthält.

Die Analyse des Endproduktes ergab folgende Zahlen:

1) 0·3014 g Substanz gaben mit H_2SO_4 behandelt 0·1642 g $(KNa)SO_4$
mit 0·2392 g $BaSO_4$
2) 0·5004 g „ „ „ „ behandelt 0·2731 g $(KNa)SO_4$
mit 0·3990 g $BaSO_4$
0·3074 g „ „ 0·0985 g AgJ

Gef.	1.	2.	Gef. aus der konz. Lösung von $NaSO_3K$	Gef. aus der konz. Lösung von KSO_3Na
SO_4 im geglühten Sulfat	60·06	60·19	57·91	60·20
$Na:K$	1 : 1·2	1 : 1·15	1 : 3	1 : 1·2
(KNa)	21·73	21·66	23·37	21·80
J	—	16·85	16·69	16·43

Die Änderung ist auffallend. Es ist ein Produkt entstanden mit dem Verhältnis $Na:K$ gleich 1 : 1·2, während dasselbe Salz direkt in konzentrierter Lösung behandelt ein Produkt mit dem Verhältnis 1 : 3 gegeben hatte. Es hat sich dasselbe Teilungsverhältnis von Jodwasser-

stoff- und Äthylsulfosäure in Kalium und Natrium gebildet, das früher bei der Darstellung des äthylsulfosauren Natriums aus dem Salz KSO_3Na unter dem Einfluss des mitentstandenen Jodkaliums beobachtet wurde. Es entspricht dies Resultat vollständig der Erwartung und bestätigt den aus der Dissociationstheorie gezogenen Schluss, dass die Doppelsalze der schwefligen Säure mit den Alkalien bei ihrer theoretisch möglichen verschiedenen Konstitution in ihren wässrigen Lösungen doch keine einheitlichen und beständigen Körper sind, eben infolge ihres Zerfalls in die drei Ionen SO_3, K und Na.

Die schwefligsauren Alkalien geben mit den meisten Schwermetallen Doppelsalze, die namentlich in älteren Arbeiten vielfach behandelt worden sind. Vorzüglich haben sich mit deren Darstellung und Studium beschäftigt: E. Berglund[1] (Eisen-, Mangan-, Kobalt- und Nickeloxydulsalze, Zink-, Kadmium-, Chrom- und Kobaltoxydsalze); N. Svenson[2] (Kupferoxydul- und Silberoxydsalze); Chevreul[3], Muspratt[4], Rogojsky[5], Rammelsberg[6], Comaille[7], Péan de St. Gilles[8], Vohl[9] (Kupferoxydulsalze); Péan de St. Gilles[10], Hirzel[11] (Quecksilberoxydsalze); Haase[12] (Goldsalze); Liebig[13], Birnbaum[14], Cleve[15], Lang[16], Schottländer[17], Litton[18] und Schnedermann (Platinsalze).

Die meisten dieser Salze sind unlöslich und sehr unbeständig, sie zersetzen sich schon in Berührung mit Wasser. Oft krystallisieren sie mit mehreren Molekeln der Alkalisulfite zusammen und sind dann mitunter löslich und von grösserer Beständigkeit. Der allgemeine Typus dieser Salze lässt sich durch die Formel $R^n(SO_3)nR'n$ ausdrücken, worin R^n ein n-wertiges Schwermetallatom und R' ein einwertiges Alkaliatom bedeutet. Früher wurden sie dargestellt als Doppelmolekeln der schwefligsauren Salze der Schwermetalle mit den schwefligsauren Alkalien, doch wird schon früh, insbesondere von E. Berglund, der Auffassung Raum gegeben, dass es komplexe, „gekoppelte“ Verbindungen

[1] Bidrag till kännedomen om svafvelsyrlighetens Dubbelsalter. Lunds Univ. Arsskrift **10**, 1873. [2] Lunds Univ. Arsskrift **6**. [3] Ann. Chim. **83**.
[4] Ann. Pharm. **50**. [5] Compt. chim. 1851. [6] Pogg. Ann. **67**.
[7] Journ. Pharm. **4**, 6. [8] Ann. Chim. Phys. (3) **96**, 95.
[9] Journ. f. pr. Chem. **95**. [10] Ann. Chim. Phys. (3) **96**, 95.
[11] J. B., 1852. 419. [12] Haase, Diss. Rostock 1869.
[13] Pogg. Ann. **17**, Ann. Pharm. **23**. [14] Ann. Pharm. **139**, **152**, **159**.
[15] K. Sv. Vet. Akad. Handl. **10**, No. 9.
[16] Om några nya platinaoxydulföreningar. Upsåla 1861.
[17] Ann. Pharm. **104**. [18] Ann. Pharm. **42**.

seien, in denen die schweflige Säure mit der Hälfte ihrer Wertigkeit fest an das Metallatom gebunden und nur die zweite von den Alkalien gesättigte Hälfte eines leichten Austausches fähig sei. Berglund führt diese Anschauung an den Kobaltoxydverbindungen durch, indem er eine hypothetische kobaltschweflige Säure aufstellt, $CO(SO_2)_6 O_6 H_6$, von der er Salze erhalten hatte, in denen die sechs Wasserstoffatome durch $(NH_4)_4 Co^{II}$, $Ag_4 Co^{II}$, $K_4 Co^{II}$, $(NH_4)_2 Co_2^{II}$, Ca_3, Ba_3, Co_3^{II} und Bi_3 vertreten sind. Durch die Annahme des asymmetrischen Baues der schwefligen Säure wird diese Konstitution noch wahrscheinlicher. Die Schwermetalle ersetzen wegen ihrer grösseren Verwandtschaft zum Schwefel in mehreren Molekeln schwefliger Säure entsprechend ihrer Wertigkeit den an den Schwefel direkt gebundenen Wasserstoff. Dieser ist nicht als Ion vorhanden, und es liegt die Vermutung nahe, dass auch die ihn vertretenden Schwermetalle bei ihrer geringen Tendenz, Ionen zu bilden, dasselbe Verhalten zeigen werden. In der That ist in diesen Doppelsalzen das Schwermetall nicht der elektrolytischen Dissociation unterworfen, denn dieselben geben im allgemeinen, sobald sie selbst löslich oder mit Hilfe schwefligsaurer Alkalien gelöst sind, nicht die gewöhnlichen Reaktionen des in ihnen enthaltenen Schwermetalls.

Zur eingehenderen Untersuchung wählte ich die von Péan de St. Gilles dargestellten Quecksilberverbindungen, da sie den Vorzug ziemlicher Beständigkeit und Löslichkeit besitzen. Dieselben wurden von ihm aus den neutralen Alkalisulfiten erhalten durch Einwirkung von Quecksilberchlorid und -jodid, Quecksilberchlorür und -oxyd, von Divers und T. Shimidzu auch von Quecksilbernitrat, indem auf zwei Molekeln des Sulfites eine Molekel des Quecksilbersalzes verwendet wird. Quecksilberoxyd lässt dabei die Hälfte des Alkalis als Hydroxyd frei werden, Quecksilberchlorür scheidet die Hälfte seines Quecksilbers metallisch ab, ohne dass schweflige Säure dabei oxydiert wird. Ich habe diese Darstellungsweisen mit Ausnahme derjenigen aus Quecksilberjodid, dessen Verhalten weiter unten angegeben werden soll, bestätigt gefunden.

In den saueren Sulfiten löst sich Quecksilberoxyd mit grosser Leichtigkeit unter Bildung von Wasser. Es tritt hier die Ersetzung des nicht abdissociierten Wasserstoffs der schwefligen Säure durch das Metall und die Verbindung von SO_3-gruppen zu einem Komplex besonders hervor.

$$HgO + \frac{HSO_3Na}{HSO_3Na} = Hg\frac{SO_3Na}{SO_3Na} + H_2O.$$

Die Analyse sämtlicher folgenden Salze führte ich in der Weise aus, dass nach voraufgegangener Oxydation der Substanz mit Kalium-

chlorat und Salzsäure und nach dem vollständigen Verjagen des Chlors die Schwefelsäure als schwefelsaures Baryum und im Filtrat dieses das Quecksilber als Sulfid bestimmt wurde. Die Alkalien wurden nach dem Glühen der Substanz mit Schwefelsäure als Sulfate zur Wägung gebracht. Der Gehalt an Halogen weiterhin ist nach dem Glühen der Substanz mit Kalk oder Kaliumkarbonat durch Fällen der salpetersauren Lösung des Tiegelinhalts mit Silbernitrat und Wägen des Halogensilbers festgestellt worden.

Das Natriumsalz, das in gut ausgeprägten Tafeln und Säulen des hexagonalen Systems krystallisiert, zeigt die von Péan angegebene Zusammensetzung.

I. 1·0302 g Substanz gaben 1·1147 g $BaSO_4$ und 0·5624 g HgS
1·0715 g „ „ 0·2929 g Na_2SO_4
II. 0·7057 g „ „ 0·7740 g $BaSO_4$ und 0·3876 g HgS
1·0058 g „ „ 0·3387 g Na_2SO_4.

	Gef. 1.	2.	Ber. $Hg(SO_3Na)_2 + 1H_2O$
Hg	47·07	47·34	47·19 %
SO_3	37·21	37·66	37·65 „
Na_2	10·76	10.92	10·86 „
H_2O (Diff.)	4·96	4·08	4·30 „

Die Analyse des in sternförmig vereinigten Nadeln krystallisierenden Kaliumsalzes giebt einen von der Formel Péans um eine Molekel abweichenden Wassergehalt.

I. 1·0037 g Substanz gaben 0·9837 g $BaSO_4$ und 0·4904 g HgS
0·8385 g „ „ 0·2577 g KCl
II. 0·7000 g „ „ 0·6796 g $BaSO_4$ und 0·3455 g HgS
0·6148 g „ „ 0·2242 g K_2SO_4.

	Gef. 1.	2.	Ber. $Hg(SO_3K)_2 + 2H_2O$	Ber. $+ 1H_2O$	Gef. Péan
Hg	42·19	42·53	42·20	43.85	43·33 %
SO_3	33·67	33·34	33·72	35·04	36·21 „
K_2	16·12	16·38	16·48		
$2H_2O$ (Diff.)	8·09	7·75	7·58		

Das Salz krystallisiert offenbar mit zwei Molekeln Wasser.

Das Ammoniumsalz wurde nach Hirzel dargestellt durch Lösen von Quecksilberoxyd in einer heissen konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfit und beim Erkalten in farblosen glänzenden Blättchen erhalten. Ammoniak konnte nur nach Zersetzung der Substanz durch Kochen mit Schwefelsäure bestimmt werden, da Kaliumhydroxyd direkt das Entstehen einer Merkuriammoniumverbindung hervorruft.

I. 1·0059 g Substanz gaben 1·1968 g $BaSO_4$ und 0·5750 g HgS
0·7148 g „ „ 0·0674 g NH_4

II. 1·0143 g Substanz gaben 1·1676 g $BaSO_4$ und 0·5869 g HgS
1·0078 g „ „ 0·0944 g NH_4.

Gef.	I.	II.	Ber.
Hg	49·28	49·89	50·44
SO_3	40·88	39·61	40·38
$(NH_4)_2$	9·43	9·33	9·18

Das Ammoniumsalz zerfällt trocken aufbewahrt sehr rasch unter Schwärzung in Quecksilber, schweflige Säure und schwefelsaures Ammon; das Kaliumsalz zersetzt sich nur zuweilen, während sich das Natriumsalz monatelang unverändert haltbar erwies.

Die Leitfähigkeiten des Natrium- und Kaliumsalzes, auf äquivalente Mengen bezogen, sind in folgender Tabelle enthalten:

	$^1/_2 Hg \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix}$			$^1/_2 Hg \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix}$			
v	1.	2.	Mittel	1.	2.	Mittel	d
16	79·2	79·5	79·4	97·2	97·4	97·3	17·9
32	85·6	85·9	85·8	103·8	104·2	104·0	18·2
64	90·9	91·0	91·0	110·1	110·3	110·2	18·8
128	95·3	95·5	95·4	115·5	115·5	115·5	20·1
256	98·8	98·5	98·7	119·7	119·3	119·5	20·8
512	102·4	103·2	102·8	123·2	122·9	123·1	20·3
1024	109·7?	106·5	106·5	125·7	126·2	126·0	19·5

Von der Lösung $v = 256$ an wurde die Messung schwierig, es trat mitunter eine feine Trübung von metallischem Quecksilber ein, und nur bei schnellem Arbeiten konnten übereinstimmende Zahlen erhalten werden. Doch lässt sich aus dem Verlaufe derselben schliessen, dass hier zweibasische Salze vorliegen; die Zunahme des Leitvermögens von der Verdünnung v_{32} bis zu der von v_{1024} beträgt bei dem Natriumsalz 20·7, bei dem Kaliumsalz 22 Einheiten. Dieselben zerfallen daher in die positiven Natrium- und Kaliumionen und das zweiwertige negative Säureion $Hg \begin{matrix} SO_3 . \\ SO_3 . \end{matrix}$, welches, obgleich 4·5 mal so schwer als das Ion SO_3, doch fast ebenso schnell wie dieses wandert.

Die ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen dieser Salze bestätigen den Zerfall der Molekel in drei Ionen.

$Hg \begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix}$

	P	E	M gef.	M	i
1.	2·70	0·330°	154·9	406·6	2·62
2.	2·03	0·250°	153·6		2·65

$Hg \begin{matrix} SO_3K \\ SO_3K \end{matrix}$

	P	E	M gef.	M	i
1.	2·92	0·312°	176·8	438·8	2·48
2.	2·18	0·240°	171·8		2·56
3.	1·75	0·203°	163·2		2·69

Das Quecksilber ist also nicht als Ion vorhanden und können demnach die Lösungen dieser Salze nicht die Reaktionen, die ihm als solchen eigen sind, geben. So wird es, wie schon Péan bemerkt hat, nicht durch Ätzalkalien, durch phosphorsaure, kohlensaure, weinsaure und oxalsaure Alkalien und Ferro- und Ferricyankalium niedergeschlagen. Die Fällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff steht damit nicht in Widerspruch. Auch Kupfer fällt das Quecksilber als Metall, doch geht es selbst nicht als Oxyd in Lösung, sondern findet sich auf dem Kupferblech neben Quecksilber als schöne granatrote Pyramiden des bekannten schwefligsauren Kupferoxyduloxyds, $\begin{matrix} CuSO_3 \\ | \\ CuSO_3 \end{matrix} Cu + 2\,H_2O$, vor. Divers und T. Shimidzu sprechen in einer Arbeit über die Verbindungen des Quecksilbers mit schwefliger Säure die Meinung aus, dass die Verbindungen $Hg\begin{matrix} SO_3\,R' \\ SO_3\,R' \end{matrix}$ als Salze der Quecksilbersulfosäure zu bezeichnen seien. Es geschieht dies vollständig mit Recht, sie sind ganz den sulfosauren Salzen der organischen Chemie und den in neuerer Zeit insbesondere von Raschig bearbeiteten Salzen der hypothetischen Nitrilsulfosäure $N(SO_3H)_3$ an die Seite zu stellen.

Die Quecksilbersulfosäure oder quecksilberschweflige Säure giebt ausser mit den Alkalien auch mit anderen Metallen, insbesondere mit Strontium, Baryum, Silber und Blei, unlösliche Salze. Calcium-, Magnesium-, Zink-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- und Manganoxydulsalze bringen keine Fällung hervor, während Eisen- und Wismutoxydsalze sehr schnell, Kupferoxydsalze langsam, erstere unter Entwickelung von schwefliger Säure reduziert werden.

Das Silbersalz entsteht in blendend weisser Fällung auf Zusatz von Silbernitrat zu den Alkalisalzen. Es färbt sich jedoch nach wenigen Minuten gelb und braun und wird schliesslich unter Abscheidung von metallischem Quecksilber und Silber vollkommen zersetzt. Es konnte nur, schon teilweise zerfallen, als gelber Körper von der Flüssigkeit getrennt erhalten werden. Eine bestimmte Formel liess sich durch die Analyse nicht feststellen. Es wurde im Mittel gefunden:

		Ber.
Hg	32·5	32·71 %
$2\,Ag$	36·9	35·27 „
$2\,SO_3$	25·8	26·12 „
$2\,H_2O$ (Diff.)	4·8	5·90 „

Das Salz enthält auf ein Atom Quecksilber zwei Molekeln schweflige Säure und 2·05 Atome Silber und zeigt in Annäherung die Zusammensetzung: $Hg\begin{matrix} SO_3\,Ag \\ SO_3\,Ag \end{matrix} + 2\,H_2O$.

Bessere Resultate ergaben das Strontium- und Baryumsalz. Das erstere fällt nach einiger Zeit schön krystallinisch.

I. 0·7082 g Substanz gaben . . . . 0·3408 g HgS
1·0752 g „ „ mit Soda und Salpeter geschmolzen . 1·0391 g $BaSO_4$
und 0·3229 g $SrCO_3$
II. 0·9570 g „ „ . . . . 0·9270 g $BaSO_4$ und 0·2892 g $SrCO_3$

Gef.	1.	2.	Ber. $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}Sr + 2H_2O$
Hg	41·48	—	41·43 %
$2SO_3$	33·16	33·31	33.11 „
Sr	17·78	17·90	18·03 „
$2H_2O$ (Diff.)	7·58	—	7·44 „

Das Baryumsalz fällt als fein krystallinisches Pulver. Bei der Oxydation mit Kaliumchlorat und Salzsäure scheidet sich die Hälfte der schwefligen Säure als schwefelsaures Baryum ab, die zweite Hälfte wurde im Filtrat gefällt und im Filtrat dieses Niederschlages das Quecksilber bestimmt.

I. 1·0013 Substanz gaben 0·4630 g $BaSO_4$, 0·4265 g $BaSO_4$ und 0·4438 g HgS
II. 1·0156 „ „ 0·4725 g $BaSO_4$, 0·4280 g $BaSO_4$ und 0·4458 g HgS

Gef.	1.	2.	Ber. $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}Ba + 1H_2O$
Hg	38·20	37·84	38·84 %
$2SO_3$	30·49	30·45	31·06 „
Ba	27·19	27·35	26·59 „
$1H_2O$ (Diff.)	4·12	4·36	3·51 „

Das Salz, durch Fällen mit Chlorbaryum hergestellt, erwies sich stets chlorhaltig. Der Chlorgehalt konnte durch Waschen nicht beseitigt werden, eine Thatsache, die erst weiter unten ihre Erklärung finden wird. Doch ist die Zusammensetzung $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}Ba + 1H_2O$ nicht zweifelhaft.

Die Salze der quecksilberschwefligen Säure zersetzen sich beim Kochen ihrer Lösungen. Péan giebt an, dass sie unter plötzlicher Entwicklung von schwefliger Säure einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul abscheiden, das indes bald reduziert würde.

Der Vorgang soll in folgender Weise verlaufen:

$$2Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3Na}{SO_3Na} + H_2O = Hg_2SO_4 + Na_2SO_3 + 2HSO_3Na$$

$$Hg_2SO_4 + Na_2SO_3 + 2HSO_3Na = 2Hg + 2Na_2SO_4 + 2SO_2 + H_2O.$$

Ich konnte jedoch den weissen Niederschlag von schwefelsaurem Quecksilberoxydul nicht beobachten. Die Lösung zersetzt sich allmählich

beim Erhitzen unter langsamer Abscheidung von metallischem Quecksilber, beim Sieden wird die Zersetzung lebhafter, und schon nach wenigen Minuten hat sich das Quecksilber als reines Metall auf dem Boden des Gefässes gesammelt. Wenn der Vorgang beim Eintritt stärkerer Zersetzung unterbrochen und der graue staubförmige Niederschlag abfiltriert und gewaschen wurde, so gab er mit Salzsäure und Chlorbaryum versetzt nur eine schwache Trübung von schwefelsaurem Baryum. Die Zersetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur aber sehr langsam vor sich, sowohl in offenen wie in geschlossenen gefüllten Gefässen. Es wäre zu erwarten, dass dann der Vorgang in seinem ersten Teile deutlicher zu beobachten sein würde, doch zeigte sich, dass der Niederschlag, selbst wenn auch nur ein geringer Teil des Salzes sich zersetzt hatte, aus reinem metallischen Quecksilber bestand. Es ist daher ein direkter Zerfall des Ions $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}$ unter dem Einfluss des Wassers in metallisches Quecksilber und die beiden elektrisch einwertigen und als solche unbeständigen Gruppen $SO_2 \cdot O$ viel wahrscheinlicher. Infolge deren Unbeständigkeit tritt der Oxydationsvorgang ein, die eine derselben nimmt das mit der elektrischen Ladung behaftete Sauerstoffatom der anderen auf und geht in das zweiwertige und beständige Ion SO_4 über, während die unelektrische SO_2-gruppe zurückbleibt, die durch ihre Fähigkeit, mit Wasser in schweflige Säure überzugehen, die Vermehrung der Gesamtzahl der Ionen auf eine vorhanden gewesene Molekel des Quecksilbersalzes von drei auf fünf bedingt.

Die Reaktion des Zerfalls

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_2\,ONa}{SO_2\,ONa} + H_2O = Hg + SO_2\genfrac{}{}{0pt}{}{ONa}{ONa} + HSO_2OH$$

ist beim Kochen der Lösungen in wenigen Minuten quantitativ beendet. Nach dem Verjagen der schwefligen Säure findet sich die Hälfte der ursprünglich im quecksilberschwefligsauren Salz vorhandenen Säure als Schwefelsäure in der Lösung vor.

0·3850 g	Natriumsalz	gaben nach Kochen	0·2138 g	$BaSO_4$
0·4021 g	„	„ „ „	0·2223 g	„
0·4582 g	Kaliumsalz	„ „ „	0·2275 g	„
1·0132 g	Ammoniumsalz	„ „ „	0·5894 g	„

	Gef.	Ber. aus dem SO_3-gehalt der Salze	Ber. aus der Formel
Natriumsalz	19·06	18·93	18·83 % SO_3
	18·99	18·63	
Kaliumsalz	17·05	16·83	16·86 „ „
Ammoniumsalz	20·00	19·80	20·19 „ „

Die gefundenen Zahlen sind ein wenig zu hoch, da sich auch ein Teil der entweichenden schwefligen Säure oxydiert.

Bei Gegenwart von Säuren, mit Ausnahme der Halogenwasserstoffsäuren, verläuft der Vorgang in derselben Weise, aber bei gewöhnlicher Temperatur ungleich schneller als in der wässrigen Lösung allein, ohne dass die Menge der Säure in irgend welcher Weise eine Änderung erfährt. Nach dem Verjagen der schwefligen Säure liess sie sich in der zugesetzten Menge titrimetrisch wiederfinden.

Zu je 0·5 g des Natriumsalzes wurden 20 ccm $^1/_{10}$-normale Schwefelsäure gesetzt; einmal wurde die Lösung rasch gekocht und sofort titriert, das andere Mal dieselbe in einem geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, bis die Zersetzung beendet war, und dann nach Entfernung der schwefligen Säure titriert. In dem ersten Fall wurden 20·09 ccm, in dem zweiten 20·16 ccm $^1/_{10}$-normale Säure zurückgefunden, wie leicht erklärlich ein geringes mehr als die zugesetzte Menge.

In der von Péan oben angegebenen Zersetzungsgleichung wird die in dem ersten Teile des Vorgangs gebrauchte Wassermolekel — auf die Hydratbildung des Schwefeldioxyds ist in derselben keine Rücksicht genommen — in dem zweiten Teil desselben zurückgebildet. Es ist das charakteristische Zeichen aller der Reaktionen, die als katalytische oder Kontaktwirkungen bezeichnet werden, dass sie unter dem Einfluss eines Körpers oder einer Körpergattung verlaufen, deren Menge für die Art des Verlaufs gleichgültig ist und während desselben nicht verändert wird. Auch die Zersetzung der quecksilberschwefligen Säure durch Wasser und Säuren muss als eine ausgesprochen katalytische Wirkung derselben angesehen werden. Sie ist den allen Säuren und auch dem Wasser gemeinsamen Wasserstoffionen zuzuschreiben.

Es ist von W. Ostwald in einer Reihe von Arbeiten festgestellt worden, dass die Säuren nach Massgabe bestimmter Koeffizienten, ihrer Affinitätskoeffizienten, wirken, die von dem Dissociationsgrad oder der Zahl der vorhandenen Wasserstoffionen unmittelbar abhängig sind. Diese Koeffizienten, an den verschiedensten Reaktionen und nach den verschiedensten Methoden gemessen, sind stets in guter Übereinstimmung gefunden worden.

Bei dem Zerfall der quecksilberschwefligsauren Salze ändert sich nur die Menge eines Stoffes, das Salz selbst, und von den entstehenden Körpern vermag nur die schweflige Säure, resp. deren Wasserstoffionen, einen bedeutenderen Einfluss auf den weiteren Verlauf der Reaktion auszuüben. Derselbe wurde unberücksichtigt gelassen, da es nicht galt, Affinitätskoeffizienten zu bestimmen, sondern nur deren Grössenordnung

wiederzufinden. Die Reaktion wurde daher als solche erster Ordnung betrachtet, die durch die Gleichung $l\frac{B}{B-x} = Ac\vartheta$ ausdrückbar ist, in der B die in einem Liter enthaltene Menge der Substanz, A die der Säure, x die zersetzte Menge, ϑ die seit Beginn der Reaktion verflossene Zeit in Minuten und c den Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion bedeutet. Der letztere ist hier das gesuchte Mass für die Stärke der Säuren.

Die Bestimmung geschah in folgender Weise: $^1/_{10}$-äquivalente Lösungen des Natriumsalzes und der Säure wurden in gleichen Mengen zusammengefügt und in geschlossenen Gefässen in einen Thermostaten von 25° eingesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurde ein gemessener Teil der Flüssigkeit filtriert und nach vorausgegangener Oxydation der schwefligen Säure in diesem das Quecksilber als Schwefelquecksilber bestimmt. Es wurde also durch den Versuch die Grösse $B - x$ gefunden. Die wirksame Menge der Säuren gleich 1 gesetzt muss der Ausdruck $\frac{l\frac{1}{1-x}}{\vartheta}$, da A gleich B gemacht wurde, einen konstanten Wert, den Geschwindigkeitskoeffizienten c der Reaktion, bei verschiedenen Graden der Zersetzung mit einer Säure geben. Die Gleichheit desselben war natürlich nicht zu erwarten, wohl aber bei gleicher Zersetzungsstufe mit verschiedenen Säuren die ungefähre Übereinstimmung der relativen Koeffizienten der Säuren mit den an anderen Reaktionen ermittelten.

In der folgenden Tabelle sind in der ersten Spalte die gefundenen Prozente unzersetzten Salzes, in der zweiten die Zeiten ϑ in Minuten und in der dritten die nach der Formel berechneten Werte von c mit 100 multipliziert angegeben.

	I.	II.	III.
Salpetersäure	70·0 %	22′	1·62
	23·54 „	204′	0·71
	12·40 „	342′	0·61
Schwefelsäure	41·55 „	50′	0·65
	17·50 „	379′	0·42
	2·48 „	710′	0·26
Trichloressigsäure	51·16 „	50′	1·34
	12·61 „	379′	0·55
Monochloressigsäure	56·70 „	250′	0·23
	49·46 „	340′	0·21
	22·62 „	1170′	0·13
Essigsäure	67·19 „	400′	0·099
	32·73 „	1480′	0·076
	25·98 „	1899′	0·071
Trichlormilchsäure	57·77 „	136′	0·404
	37·20 „	371′	0·267

Durch Interpolation sind die relativen Koeffizienten auf Salpetersäure gleich 1 gesetzt bezogen in beigefügter Tabelle ermittelt worden.

	I.	II.	III.	IV.
HNO_3	1	1	0·915 ($HCl = 1$)	1
H_2SO_4	0·56	0·68	0·547	—
CCl_3COOH	1·01	0·92	0·682	0·90
$CH_2ClCOOH$	0·16	0·19	0·0430	0·213
CH_3COOH	0·07	0·09	0·00345	0·0735
$CH_3CH(OH).COOH$	0·29	0·22	0·0690	—

Die Werte unter Spalte I ergeben sich bei ungefähr 50proz. Zersetzung, die unter II bei 25proz. Die Spalte III enthält die von W. Ostwald an der Katalyse des Methylacetats mit Normallösungen, die Spalte IV die durch Zersetzung des oxalsauren Kalks mit $^1/_{10}$-normalen Lösungen der Säuren gefundenen Zahlen. Die Reihenfolge der Säuren ist vollständig gewahrt und die Übereinstimmung in der Grösse besser, als sie sich erwarten liess. Die für die schwächeren Säuren gefundenen Koeffizienten sind viel höher als die in der dritten Spalte angegebenen Werte infolge der unbeachteten Wirkung der schwefligen Säure und der 20fachen Verdünnung, während sie mit denen der vierten Spalte besser vergleichbar sind.

Eine eigentümliche Erscheinung der quecksilberschwefligsauren Salze ist ebenfalls schon von Péan beobachtet worden. Dieselben sind bei Gegenwart von Chlormetallen, Alkalisulfiten und Alkalien unveränderlich in Lösungen haltbar und erfahren nach ihm selbst bei Siedehitze nicht die beschriebene Zersetzung. Bezüglich der Chlormetalle ist diese Beobachtung nicht voll zutreffend. Es wurden Lösungen von quecksilberschwefligsaurem Natrium mit 1, 3, 4, 6, 10 und 20 Molekeln Chlornatrium versetzt; dieselben liessen sich bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang aufbewahren, ohne dass eine Veränderung der Lösung eintrat, beim Erwärmen zeigte sich keine Zersetzung, doch wurde bei anhaltendem Kochen das Salz in der oben angegebenen Weise gespalten, um so schwerer allerdings, je mehr Chlornatrium es enthielt. In den mit 10 und 20 Molekeln desselben versetzten Lösungen wurden beträchtliche Mengen Quecksilberchlorür in dem Quecksilberniederschlag gefunden. Bei Zusatz von Natriumsulfit konnte bei anhaltendem Kochen ebenfalls Zersetzung beobachtet werden, während die mit 1, 2 und 20 Molekeln Natronlauge versetzten Lösungen vollständig klar blieben.

Um eine Erklärung für dieses Verhalten zu gewinnen, wurden die Leitfähigkeiten des Kaliumsalzes mit 1 und 2 Molekeln Kaliumhydroxyd und Chlorkalium und mit einer Molekel Natronlauge auf eine Molekel des ersteren gemessen.

Die Spalte I enthält *v*, II die molekulare Leitfähigkeit des Kaliumsalzes, III die des zugesetzten Körpers, IV die Summe von II und III, V die beobachtete Leitfähigkeit und VI die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen.

$Hg\frac{SO_3K}{SO_3K} + 1\,KOH.$

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	*d*
32	194·6	228.9	423·5	324·7	98.8	
64	208·0	230·7	438·7	341·6	97·1	
128	220·4	232·6	453·0	359·5	93·5	
256	231·0	233·1	464.1	372·2	91·9	
512	239·0	231·2	470·2	378·4	91·8	
1024	246·2	228·8	475.0	365·1	109·9	

$Hg\frac{SO_3K}{SO_3K} + 2\,KOH.$

32	194·6	461·4	656·0	506·9	149·1
64	208·0	465·2	673·2	531·5	131·7
128	220·4	466·2	686·6	555·5	131·1
256	231·0	462·4	693·4	575·3	118·1
512	239·0	457·6	696·6	586·2	110·4
1024	246.2			590·2	

$Hg\frac{SO_3K}{SO_3K} + 1\,NaOH.$

32	194·6	210·7	405·3	304·1	101·2	20·6
64	208·0	212·4	420·4	323·8	96·6	17·8
128	220·4	215·2	435·6	339·4	96·2	20·8
256	231·0	216·7	447·7	349·4	98·3	22.8
512	239·0	215·1	454·1	353·2	100·9	25·2
1024	246·2	211·6	457·8	348·9	108·9	16·2

$Hg\frac{SO_3K}{SO_3K} + 1\,KCl.$

32	194·6	126·9	321·5	310·7	10·8
64	208·0	130·5	338·5	321·9	16·6
128	220·4	134·1	354·5	337·2	17·3
256	231·0	137·9	368·9	353·4	15·5
512	239·0	141·8	380·8	365·1	15·7
1024	246·2	145·6	391·8	374·5	17·3

$Hg\frac{SO_3K}{SO_3K} + 2\,KCl.$

32	194·6	261·0	455·6	410·9	44·7
64	208·0	268·2	476·2	437·4	38·8
128	220·4	275·8	496·2	456·2	40·0
256	231·0	283·6	514·6	478·2	36·4
512	239·0	291·2	530·2	494·7	35·5
1024	246·2	—	—	508·3	

Es zeigt sich bei Zusatz einer Molekel Kaliumhydroxyd ein bedeutender Rückgang der Leitfähigkeit, er beträgt ungefähr 25 Prozent, bei Zusatz von zwei Molekeln tritt ein solcher von 20 Proz. zu Tage. Dass die Verminderung des Leitvermögens nicht allein auf einen Rückgang der Dissociation durch die Vermehrung der Zahl der Kaliumionen beruht, geht aus dem Versuch mit Natriumhydroxyd hervor, das in ganz gleicher Weise wirkt; es wird vielmehr hervorgerufen durch Verschwinden von Hydroxylionen. Der Rückgang bei Zusatz von Chlorkalium ist geringer, da hier sich nur Chlorionen mit bedeutend kleinerer Wanderungsgeschwindigkeit, als sie den Hydroxylionen eigen, sich nicht mehr an der Überführung der Elektrizität beteiligen können.

Die Gefrierpunktserniedrigungen am Natriumsalz, in $^1/_{15}$-normalen Lösungen beobachtet, liessen eine Verminderung der Molekelzahl in der Lösung erkennen. Sie betrug bei Zusatz von

1 Molekel	$NaOH$	11·52 %
2 Molekeln	$NaOH$	7·61 „
1 Molekel	$NaCl$	6·90 „
2 Molekeln	$NaCl$	6·10 „
1 Molekel	Na_2SO_3	7·88 „

Sie ist eine geringe, und ein Teil derselben muss schon durch Herabsetzung des Dissociationsgrades hervorgebracht werden; sie kann nicht durch die Annahme der Bildung von Doppelmolekeln der quecksilberschwefligsauren Salze mit den Chlormetallen, den Sulfiten und Alkalien ihre Erklärung finden, obgleich Quecksilbersalzen in hohem Masse die Eigenschaft zukommt, sich mit Alkalisalzen zu Doppelverbindungen zu vereinigen. Diese sind hier nicht darstellbar, aus den gemeinsamen Lösungen krystallisieren die einfachen Salze. Direkter noch spricht gegen deren Existenz der sich gleichbleibende Rückgang des Leitvermögens von den Verdünnungen v_{32} bis v_{1024}; wären Doppelmolekeln da, so müssten dieselben bei so grossen Verdünnungen zerfallen und die Leitfähigkeit sich in hohem Masse der berechneten nähern. Auch kann die Annahme derselben die grössere Beständigkeit der quecksilberschwefligsauren Salze, zumal ihre Anzahl eine sehr geringe sein würde, nicht verständlich machen. Der Grund dieses Verhaltens liegt vielmehr in folgenden Beziehungen. Das Ion $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}$ hat die Tendenz in Quecksilber und $2SO_3$ zu zerfallen. In der wässrigen Lösung scheidet sich das erstere ab; ist aber in der Lösung Chlornatrium vorhanden, so ist die Möglichkeit gegeben, dass das frei werdende Quecksilber eines zerfallenden Ions sich mit den in der Flüssigkeit vorhandenen Chlor-

ionen zu Molekeln Quecksilberchlorid vereinigt. Die Chlorionen geben ihre elektrische Ladung an die beiden einwertigen freigewordenen SO_3-gruppen ab, die in das beständige zweiwertige Ion SO_3 übergehen, und werden im Quecksilberchlorid selbst unelektrisch, denn dasselbe ist, wie aus den Messungen seiner Leitfähigkeit von Grotrian und seiner Gefrierpunktserniedrigung von Raoult hervorgeht, ein ausserordentlich schwacher Elektrolyt. An dem elektrischen Zustand des Systems ist nichts geändert. Da aber aus Quecksilberchlorid und Natriumsulfit sich das komplexe Salz bildet, so muss sich ein Zersetzungsgleichgewicht zwischen quecksilberschwefligsaurem Natrium und Chlornatrium unter Bildung von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit herstellen. Wir haben die umkehrbare Reaktion:

$$Hg\begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} + \begin{matrix} NaCl \\ NaCl \end{matrix} \begin{matrix} \leftarrow \\ \rightarrow \end{matrix} Hg\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} NaSO_3Na \\ NaSO_3Na \end{matrix}.$$

Ist nun Quecksilberchlorid in der Lösung vorhanden, so muss sich dasselbe durch Alkalien als Oxyd fällen lassen, und da durch die Störung des Gleichgewichts von neuem Quecksilberchlorid entstehen wird, so muss das ganze Quecksilber in Oxyd überführbar sein. Aber eine mit Chlornatrium versetzte Lösung von quecksilberschwefligsaurem Natrium giebt ebensowenig einen Niederschlag als die reine Lösung. Wie weiterhin aber gezeigt werden wird, vereinigen sich die quecksilberschwefligsauren Salze mit Quecksilberchlorid und -oxyd zu löslichen Verbindungen der Formel $ClHgSO_3R$ und $HOHgSO_3R$, von denen die ersteren durch Alkalien nicht fällbar sind, sondern in die zweiten übergeführt werden. Das chemische Gleichgewicht findet daher zwischen den Verbindungen Na_2SO_3, $Hg(SO_3Na)_2$, $ClHgSO_3Na$ und $NaCl$ satt. Vorwiegend sind quecksilberschwefligsaures Natrium und Chlornatrium vorhanden.

Die Wirkung der Alkalien wird durch folgende Reaktion klargelegt:

$$Hg\begin{matrix} SO_3Na \\ SO_3Na \end{matrix} + NaOH \begin{matrix} \rightarrow \\ \leftarrow \end{matrix} Hg\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix} + NaSO_3Na.$$

Dass die Verbindungen $ClHgSO_3Na$ und $HOHgSO_3Na$ aus diesen Lösungen nicht krystallisieren, ist in der ungemein schwereren Löslichkeit der normalen quecksilberschwefligsauren Salze begründet. Doch sind sie unzweifelhaft darin vorhanden. Aus den Reaktionsgleichungen ist ersichtlich, dass die Molekel- und Ionenzahl durch die Reaktion nicht verändert wird. An Stelle des Hydroxyl- resp. Chlorions tritt teilweise die eine im normalen Quecksilbersalz latente Wertigkeit des SO_3-Ions. Wir haben daher bei einer geringen Verminderung der Molekelzahl einen grossen Rückgang des Leitvermögens namentlich bei

Anwendung von Alkalihydroxyd, wo die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit zwischen Hydroxyl und der Hälfte eines SO_3-Ions eine sehr grosse ist. Die Verbindung $HOHgSO_3Na$ ist leichter löslich als das normale Natriumsalz, daher löst Natronlauge dieses in höherem Masse als Wasser. So lösen sich z. B. 4·24 g Natriumsalz nicht in 100 ccm Wasser bei 25° ($^1/_{10}$-normale Lösung), aber leicht in 40 ccm normaler Natronlauge und 20 ccm Wasser. Die Existenz der Chlorverbindung geht aus folgendem hervor. Das Baryumsalz der quecksilberschwefligen Säure mit Chlorbaryum, aus deren Lösungen gefällt, ist chlorhaltig, da auch die Verbindung $(ClHgSO_3)_2Ba$ unlöslich ist. Aus den mit 10 und 20 Molekeln Kochsalz versetzten Lösungen des Natriumsalzes scheidet sich beim Kochen neben metallischem Quecksilber etwas Quecksilberchlorür ab, das Zersetzungsprodukt der chlorquecksilberschwefligen Säure. Fügt man zu einer Lösung der quecksilberschwefligen Säure hinreichend Chlorcalcium, so tritt in der Kälte keine Veränderung ein, in der Hitze aber fällt ein weisser Niederschlag, der aus Quecksilberchlorür, schwefelsaurem und schwefligsaurem Calcium besteht. Die Umsetzung tritt erst bei dem Erwärmen ein; das Chlorcalcium entfernt als unlösliches schwefligsaures Calcium das bei der Reaktion entstehende Natriumsulfit, während die Salze der chlorquecksilberschwefligen Säure zurückbleiben, die sich in der Wärme schnell in Quecksilberchlorür, schweflige und Schwefelsäure zersetzen.

Bei Gegenwart der Alkalisulfite ist die Beständigkeit des Ions $Hg{SO_3 \atop SO_3}$ leicht verständlich, denn das Quecksilber eines zerfallenden Ions findet in der Lösung SO_3 Ionen, mit denen es sich zu demselben Ion $Hg{SO_3 \atop SO_3}$ vereinigen kann. Dieser Vorgang besteht nur in einer Übertragung der Elektrizität eines SO_3-Ions auf eine SO_3-Gruppe.

Der Schutz, den die quecksilberschweflige Säure durch den Zusatz dieser Salze erfährt, rührt lediglich von deren negativen Ionen her, da mit diesen das Quecksilber Verbindungen bilden kann, in denen es wiederum nicht im Ionenzustand befindlich ist. Die Wirkungsweise der Halogenwasserstoffsäuren auf die Salze der quecksilberschwefligen Säure ruht auf demselben Grunde. Es entstehen ohne jeden Oxydationsvorgang schweflige Säure und die Halogenverbindungen des Quecksilbers, eben weil diese im Gegensatz zu den Sauerstoffsalzen desselben nicht dissociierte und beständige Körper sind.

Bringt man Lösungen von Quecksilberchlorid und Alkalisulfiten in molekularen Verhältnissen zusammen, so entstehen die Salze der chlor-

quecksilberschwefligen Säure: $ClHgSO_3R^I$. Sie können auch erhalten werden durch Vermischen von Quecksilberchlorid mit den Salzen der quecksilberschwefligen Säure, die in dem ersteren eine ungemein vermehrte Löslichkeit zeigen. Sie reagieren sauer und sind in Wasser leichter löslich als die normalen Salze. Ihre Bildungsweise wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$HgCl + NaSO_3Na = ClHgSO_3Na + NaCl$$

$$Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3Na}{SO_3Na} + HgCl_2 = 2\,Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{SO_3Na}.$$

Die Fähigkeit des Quecksilberchlorids, nur ein Chloratom gegen Atomgruppen, die mit dem Quecksilber Atomkomplexe geben, auszutauschen, offenbart sich in vielen Reaktionen, vorzüglich in der Bildung des weissen Präzipitats $\genfrac{}{}{0pt}{}{HgNH_2}{Cl}$, des Quecksilbersulfochlorids $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SHgCl}{SHgCl}$ und der Quecksilbermonoalkylverbindung $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{C_2H_5}$.

Das Kalium- und Ammoniumsalz erhält man beim Erkalten der heissen gesättigten Lösungen von Quecksilberchlorid und den entsprechenden Sulfiten nach dem Abfiltrieren einer geringen Menge Quecksilberchlorür als breiartigen Niederschlag von langen feinen verfilzten oder zu Büscheln und Blättchen vereinigten Nadeln. Dieselben wurden durch Pressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit und dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

I.	1·0419 g	Kaliumsalz	gaben	0·6820 g $BaSO_4$	und 0·6832 g HgS
	1·0152 g	„	„	0·2491 g K_2SO_4	
	0·8174 g	„	„	0·3315 g $AgCl$	
II.	0·5621 g	„	„	0·3715 g $BaSO_4$	und 0·3661 g HgS
	0·7970 g	„	„	0·1965 g K_2SO_4	
	0·6818 g	„	„	0·2741 g $AgCl$.	

	Gef. I.	Gef. II.	Ber. $ClHgSO_3K$
Hg	56·52	56·16	56·41 %
SO_3	22·53	22·70	22·55 „
Cl	10·03	9·94	10·02 „
K	11·03	11·08	11·03 „

Das Salz besitzt die Zusammensetzung $ClHgSO_3K$; die Reindarstellung ist schwierig, es enthält mitunter quecksilberschwefligsaures Kalium Quecksilberchlorid und Chlorkalium. Der Niederschlag wurde nur dann zur Analyse gebracht, wenn er sich unter dem Mikroskop frei von gelatinösen Bestandteilen und von gleicher krystallinischer Struktur erwies.

Die Analyse des Ammoniumsalzes gab folgende Zahlen:

I. 0·5378 g Substanz gaben 0·3736 g $BaSO_4$ und 0·3718 g HgS
0·5235 g „ „ 0·2272 g $AgCl$
II. 0·7901 g „ „ 0·5458 g $BaSO_4$ und 0·5517 g HgS
0·5464 g „ „ 0·2409 g $AgCl$.

	Gef. I.	Gef. II.	Ber. $ClHgSO_3NH_4$
Hg	59·58	60·17	60·00 %
SO_3	23·85	23·72	23·97 „
Cl	10·73	10·90	10·61 „
NH_4 (Diff.)	5·84	5·21	5·39 „

Das Natriumsalz ist weit schwerer zu erhalten, da es sehr schlecht krystallisiert. Die sehr konzentrierte Lösung von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit scheidet auf Zusatz von Alkohol in der Kälte lange feine verfilzte Nadeln ab. Bei zu grossem Zusatz von Alkohol entsteht nur ein gelatinöser Brei. Trotz vielfacher Darstellung zeigte sich stets ein Gehalt von quecksilberschwefligsaurem Natrium.

I. 0·2886 g Substanz gaben 0·1981 g $BaSO_4$ und 0·1851 g HgS
0·2272 g „ „ 0·0609 g Na_2SO_4
0·2625 g „ „ 0·0998 g $AgCl$
II. 0·3407 g „ „ 0·2189 g HgS und 0·2255 g $BaSO_4$
0·3961 g „ „ 0.0806 g Na_2SO_4.

	Gef. I.	Gef. II.	Ber. $ClHgSO_3Na + 1\,H_2O$
Hg	55·27	55·38	56·10 %
SO_3	23·57	22·73	22·43 „
Cl	9·20	—	9·93 „
Na	7·13	6·60	6·46 „
H_2O (Diff.)	4·83	—	5·04 „

Diese Verbindungen sind nicht als Doppelmolekeln von Quecksilberchlorid mit den Salzen der quecksilberschwefligen Säure anzusehen, sondern als die Salze der einbasischen chlorquecksilberschwefligen Säure, was namentlich aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten gegen andere Körper hervorgeht. Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung lässt keinen sicheren Schluss zu. Dieselbe, an einer Kaliumsalzlösung angestellt, ergab folgende Zahlen:

P	E	M gef.	$M\ Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3K}{SO_3K}1\,HgCl_2$	i
1·894	0·203°	176·5	710	4·02

Eine vorausgesetzte Doppelmolekel ist in vier Molekeln gespalten, das schliesst die Existenz von Doppelmolekeln in der Lösung aus, denn diese können nur in drei Ionen zerfallen. Das Resultat kann nur dahin gedeutet werden, dass entweder Quecksilberchlorid und vollständig in

ihre Ionen zerfallene Molekeln $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3K}{SO_3K}$, die Bestandteile der Doppelmolekeln, oder je zwei ganz dissociierte Molekeln $ClHgSO_3K$ in der Lösung sind. Die Leitfähigkeit würde sofort darüber Aufschluss geben, ob sich ein einbasisches oder zweibasisches Salz in Lösung befindet; doch lässt sich dieselbe nicht messen, da sich die Salze sehr rasch zersetzen. Im Messgefäss scheidet sich sofort bei Durchgang des Stromes ein weisser Niederschlag von Kalomel ab. Ein Versuch durch die Konzentrationsänderung des Chlors an den Elektroden bei Durchgang eines stetigen Stromes zu entscheiden, ob das Ion $ClHgSO_3$ oder $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3}{SO_3}$ die Überführung der Elektrizität vermittelt, scheiterte ebenfalls an der leichten Zersetzlichkeit der Salze. Bei der leichten Vertauschbarkeit des Chlors im Quecksilberchlorid gegen die SO_3R^I-Gruppe ist anzunehmen, dass sich beide Ionen in der Lösung befinden können, dass sich also ein Gleichgewichtszustand zwischen den drei möglichen Verbindungen herstellt. Die Reaktion der Bildung

$$HgCl_2 + Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3K}{SO_3K} \rightleftarrows 2\,ClHgSO_3K$$

ist eine umkehrbare, die aber ganz wesentlich in dem Sinne der Bildung des chlorquecksilberschwefligsauren Salzes verläuft, da sich sonst aus den Lösungen die schwerer löslichen quecksilberschwefligsauren Salze abscheiden müssten, während das Umgekehrte der Fall ist.

Fügt man zu der Lösung Chlornatrium, so muss das Gleichgewicht zu gunsten des Quecksilberchlorids und der chlorquecksilberschwefligen Säure unter gleichzeitiger Bildung von etwas Alkalisulfit verschoben werden, während natürlich bei Zusatz von Natriumsulfit die Menge des quecksilberschwefligsauren Salzes vermehrt wird. Die chlorquecksilberschweflige Säure giebt ein unlösliches Baryumsalz. Die Analyse des mit Chlorbaryum gefüllten Niederschlags gab folgende Zahlen:

0·3224 g Substanz gaben 0·1386 g $BaSO_4$ (Ba und SO_4) und 0·0744 g $BaSO_4$ (SO_4)
und 0·1475 g HgS
0·3850 g „ „ 0·1107 g $AgCl$ und 0·1682 g $BaSO_4$ (Ba).

	Gef.		Ber.	
Hg	39·31		1·05	38·24
SO_3	22·62		1·51	22·88
Ba	25·19	25·66	1·00	26·11
Cl	6·95		1·05	6·79
H_2O (Diff.)	5·93		1·77	6·00

Der Niederschlag besitzt angenähert die Zusammensetzung $\genfrac{}{}{0pt}{}{ClHgSO_3}{ClHgSO_3}Ba$,

$BaSO_3 + 3{\cdot}5 H_2O$. Sie ist ein Beweis, dass das Ion $ClHgSO_3$ wirklich in der Lösung vorhanden war, und dass neben der Füllung durch die mit dem Chlorbaryum hinzugefügten Chlorionen eine Änderung des Gleichgewichts unter Bildung von Quecksilberchlorid eingetreten ist. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2\,ClHgSO_3Na + BaCl_2 = \begin{matrix} ClHgSO_3 \\ ClHgSO_3 \end{matrix} Ba + 2\,NaCl$$

$$ClHgSO_3Na + BaCl_2 = HgCl_2 + NaCl + BaSO_3$$

$$3\,ClHgSO_3Na + 2\,BaCl_2 = \begin{matrix} ClHgSO_3 \\ ClHgSO_3 \end{matrix} Ba,\; BaSO_3 + HgCl_2 + 3\,NaCl.$$

Indem beide Ionen des Chlorbaryums einwirken, werden nur $^2/_3$ der chlorquecksilberschwefligen Säure als solche gefällt.

Die Salze der chlorquecksilberschwefligen Säure zerfallen in Lösungen in ähnlicher Weise wie die quecksilberschwefligsauren Salze:

$$\begin{matrix} ClHgSO_2OK \\ ClHgSO_2OK \end{matrix} = \begin{matrix} ClHg \\ ClHg \end{matrix} + SO_2 + SO_2 \begin{matrix} OK \\ OK \end{matrix}$$

$$SO_2 + H_2O = HSO_3 \cdot H.$$

Das Ion $ClHgSO_3$ zerfällt in die Gruppen $HgCl$ und SO_3. Die erstere fällt als Quecksilberchlorür, während durch die beiden elektrisch einwertigen und als solche unbeständigen SO_3-Gruppen der Oxydationsvorgang bewirkt wird. Beim Kochen der Salze in wässriger Lösung wird das sich abscheidende Quecksilberchlorür teilweise reduziert, während bei gewöhnlicher Temperatur es rein weiss und krystallinisch erhalten wird. Durch Sauerstoffsäuren wird der Zerfall in gleicher Weise wie bei den quecksilberschwefligsauren Salzen beschleunigt und Halogenwasserstoffsäuren lassen wiederum Quecksilberhalogenverbindungen und schweflige Säure entstehen. Bei Gegenwart von Chlormetallen und Alkalisulfiten tritt die Zersetzung, wenn sie in hinreichender Menge vorhanden sind, ebenfalls nicht ein. Das Quecksilber in diesen Salzen ist nicht fähig in den Ionenzustand überzugehen, doch giebt das mit ihm verbundene Chloratom denselben teilweise die Reaktionen des Quecksilberchlorids. Zusatz von phosphorsauren, weinsauren, oxalsauren und kohlensauren Alkalien bewirkt keine Fällung, während Ferro- und Ferricyankalium Niederschläge geben. Mit kaustischen Alkalien vertauscht die chlorquecksilberschweflige Säure nur das Chloratom gegen Sauerstoff, resp. Hydroxyl, unter Bildung von teils löslichen basischen Verbindungen.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd suchte ich zuerst eine Hydroxylgruppe an das Quecksilber zu binden. Die Lösung des Kaliumsalzes $ClHgSO_3K$ wurde mit einem Überschuss von feuchtem Silberoxyd

geschüttelt und die klare Lösung nach einigen Minuten chlorfrei befunden. Sie reagierte stark alkalisch und wurde nach dem Abfiltrieren des Chlorsilbers, das mit einem grün-braunen Niederschlag gemengt war, auf dem Wasserbad bei gelinder Wärme eingedunstet, wobei sich neben einer geringen Menge des letzteren glänzende sechsseitige Blättchen abschieden. Nach nochmaligem Filtrieren krystallisierten dieselben bei dem Erkalten in reichlicher Menge.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

I. 0·3990 g Substanz gaben 0·2956 g $BaSO_4$ und 0·2980 g HgS
0·3020 g „ „ 0·0564 g K_2SO_4
II. 0·3362 g „ „ 0·2394 g $BaSO_4$ und 0·2529 g HgS

Gef.	I.	II.	III.	IV.	Ber. $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3K}{HgSO_3HgSO_3K}$
Hg	64·36	64·82	63·69	64·60	64·25 %
SO_3	25·44	24·45	25·52	25·62	25·67 „
K	8·17			7·89	8·37 „
O (Diff.)	2·03			1·81	1·71 „

Das unter II angegebene Salz zeigte durch seine graue Färbung von vornherein einen Gehalt an metallischem Quecksilber an.

Bequemer wird dieser Körper erhalten, wenn die Lösung des chlorquecksilberschwefligsauren Kaliums oder direkt die von einer Molekel Quecksilberchlorid auf eine Molekel Kaliumsulfit mit der entsprechenden Menge Kaliumhydroxyd versetzt wird. Schon nach wenigen Minuten füllt sich die Flüssigkeit mit dem schön krystallinischen Produkt, das die Analyse als identisch mit dem vorher erhaltenen erkennen lässt.

0·7080 g Substanz gaben 0·5260 g $BaSO_4$ und 0·5233 g HgS.

Der Prozentgehalt ist oben unter III vermerkt.

Aus Quecksilberoxyd und sauerem Kaliumsulfit konnte das Kaliumsalz der quecksilberschwefligen Säure dargestellt werden, wenn die verwendeten Mengen in dem Verhältnis 1:2 standen. Fügt man sie in gleichem molekularen Verhältnis zusammen, so bleibt ein Teil des Oxyds unter Verwandlung in eine grün-braune Masse selbst beim Erwärmen ungelöst, während sich aus der Lösung nach dem Filtrieren und Erkalten hexagonale Blättchen abscheiden.

0·5050 g Substanz gaben 0·3768 g $BaSO_4$ und 0·3785 g HgS
0·7270 g „ „ 0·1277 g K_2SO_4.

Die Spalte IV giebt die prozentische Zusammensetzung.

Das Salz ist unlöslich in Wasser. Trocken aufbewahrt, zerfällt es rasch, anfangs unter Bräunung, dann unter Schwärzung.

Zur Erklärung der Entstehung dieses Salzes muss zuerst die Bildung des Körpers $HOHgSO_3K$ angenommen werden.

$$ClHgSO_3K + KOH = Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{SO_3K}.$$

Derselbe setzt sich nach folgender Gleichung um:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{HOHgSO_3K}{HOHgSO_3K} + HOHgSO_3K = O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3K}{HgSO_3HgSO_3K} + KOH + H_2O.$$

Die Flüssigkeiten, aus denen das Salz gewonnen wurde, reagierten stets stark alkalisch. Es ist gleichzeitig ein Anhydrid und ein Kondensationsprodukt der Zwischenstufe $HOHgSO_3K$. Seine Zusammensetzung lässt bei dem durch Kochen mit Wasser bewirkten Zerfall eine vollständige Oxydation der in ihm enthaltenen schwefligen Säure erwarten. $^2/_3$ derselben müssen sich als freie Schwefelsäure nach der Zersetzung durch Titration finden lassen.

I. 0·6300 g Substanz (25·52% SO_3 enthaltend) gaben beim Kochen keinen Geruch nach schwefliger Säure. Durch Titration wurden gefunden 0·1027 g SO_3.
II. 0·5151 g Substanz (25·44% SO_3 enthaltend) gaben 0·0827 g SO_3.

	Gef.	Ber. aus Gehalt	% vom Gehalt	Ber. aus der Formel SO_3
I.	16·29	17·00	64·0	17·12 %
II.	16·93	17·00	66·0	

Die Übereinstimmung der Zahlen mit dem erwarteten Resultat ist eine genügende.

In Kaliumhydroxyd löst sich das Salz teilweise auf; der zurückbleibende Teil verwandelt sich in Quecksilberoxyd und basische Körper von wechselndem Gehalt an schwefliger Säure. Die filtrierte Flüssigkeit lässt mit Alkohol versetzt bei starker Abkühlung lanzettliche, zu sternförmigen Gruppen vereinigte Nadeln fallen.

I.	0·5002 g Substanz	gaben	0·3324 g $BaSO_4$	und 0·3514 g HgS
	0·4570 g „	„	0·1154 g K_2SO_4	
II.	0·5683 g „	„	0·1464 g K_2SO_4	
	0·5862 g „	„	0·4046 g $BaSO_4$	und 0·4183 g HgS
III.	0·4168 g „	„	0·3237 g $BaSO_4$	
	0·2989 g „	„	0·2185 g HgS.	

Gef.	I.	II.	III.	Ber. $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3K}{HgSO_3K}$	$HOHgSO_3K$
Hg	60·53	61·36	63·10	61·16	59·53 %
SO_3	22·76	23·70	24·08	24·44	23·79 „
K	11·35	11·57	—	11·95	11·62 „
O, H_2O (Diff.)	5·36	4·37	—	2·44	5·05 „

Das Salz konnte nicht rein erhalten werden, es besass nach dem Waschen mit Alkohol immer einen grauen Schimmer. Die Analyse weist entweder auf die Zusammensetzung $HOHgSO_3K$, resp. $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3K}{HgSO_3K} + 1H_2O$, oder $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3K}{HgSO_3K}$ hin. Eine Entscheidung lässt sich wegen

des zu hohen Quecksilbergehaltes nicht treffen, doch ist sicher, dass ihm die Konstitution $O\begin{array}{l}HgSO_3K\\HgSO_3K\end{array}$ im allgemeinen zukommt. Es ist die bei der Bildung des Körpers $O\begin{array}{l}HgSO_3K\\HgSO_3HgSO_3K\end{array}$ angenommene Zwischenstufe, $HOHgSO_3K$, entweder selbst oder deren Anhydrid, das durch Spaltung des ersteren mit Kalilauge gewonnen worden ist. Der Vorgang erinnert lebhaft an die Operation der Verseifung in der organischen Chemie. Mit Wasser zersetzt sich das Salz, die Flüssigkeit wird alkalisch und enthält nur einen geringen Teil des Quecksilbers gelöst. Beim Erhitzen für sich verändert es sich anfangs nicht, bis es bei 91° plötzlich und sehr heftig verpufft. Da es genügend Sauerstoff enthält, um die gesamte schweflige Säure zu oxydieren, so darf beim Kochen mit Wasser kein Verlust an Säure eintreten und nach der Zersetzung muss sich die Hälfte derselben als Schwefelsäure titrieren lassen, wenn ihm die oben angegebene Zusammensetzung zukommt.

I. 0·5098 g Substanz (23·70 % SO_3 enthaltend) gaben beim Kochen keinen Geruch nach schwefliger Säure. Durch Titration wurden gefunden 0·05974 g SO_3.
II. 0·5042 g Substanz (21·81 % SO_3 enthaltend) gaben 0·0535 g SO_3.

	Gef.	Vom Gesamtgehalt	Aus dem Gehalt ber.
I.	11·71 % SO_3	= 49·44 %	11·85 % SO_3
II.	10·61 „ „	= 48·66 „	10·90 „ „

Mit Halogenwasserstoffsäuren behandelt, entwickeln beide beschriebenen Salze ohne Oxydation schweflige Säure.

Führt man die Reaktionen, bei denen der Körper $O\begin{array}{l}HgSO_3K\\HgSO_3HgSO_3K\end{array}$ entstand, mit den entsprechenden Natriumsalzen aus, so wird nur das Salz $O\begin{array}{l}HgSO_3Na\\HgSO_3Na\end{array}$[1] erhalten. Dasselbe ist leicht löslich und ziemlich beständig. Am besten wird es dargestellt, indem man die heiss konzentrierten Lösungen von Quecksilberchlorid und Natriumsulfit in molekularem Verhältnis mit der entsprechenden Menge Natronlauge versetzt und die mit etwas Alkohol vermischte Lösung stark abkühlt. Es scheiden sich dann Büschel und kugelförmige Aggregate von lanzettlichen Nadeln ab. Die Analyse derselben gab folgende Zahlen:

---

[1] Es ist möglich, dass Péan diese Verbindung schon in den Händen gehabt hat. Er schreibt einem aus heissen Natriumsulfit- und Quecksilberlösungen bei Überschuss des letzteren entstehenden Körper, der in undeutlichen Nadeln krystallisiert, die Zusammensetzung $2HgSO_3$, Na_2SO_3, H_2O zu, dessen Eigenschaften zum Teil mit der obigen Verbindung übereinstimmen, während die Darstellungsweise nur zum chlorquecksilberschwefligsauren Salz führt.

I.	0·3583 g	Substanz gaben	0·2630 g $BaSO_4$	und	0·2673 g HgS
	0·2380 g	„ „	0·0542 g Na_2SO_4		
II.	0·2226 g	„ „	0·1673 g $BaSO_4$	und	0·1669 g HgS
	0·2354 g	„ „	0·0525 g Na_2SO_4		
III.	0·5014 g	„ „	0·3826 g $BaSO_4$	und	0·3776 g HgS

Gef.	I.	II.	III.	Ber. $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3Na}{HgSO_3Na}$
Hg	64·28	64·61	64·59	64·31 %
SO_3	25·22	25·80	6·07	25·69 „
Na	7·34	7·24	—	7·40 „
O (Diff.)	3·16	2.35	—	2·60 „

Die folgende Tabelle enthält die Leitfähigkeit desselben in äquivalenter Lösung:

v				Mittel
16	65·7	65·4	65·2	65·4
32	69·3	69·1	69·5	69·3
64	72·8	73·0	73·1	73·0
128	75·6	76·0	75·5	75·7
256	77·5	—	—	77·5
512	—	—	—	78·6
1024	—	—	—	79·3

Bei der Verdünnung $v = 256$ trat regelmässig eine Trübung durch gelbes Quecksilberoxyd ein, und das Leitvermögen nahm rasch zu. Die nicht gemessenen Werte der beiden letzten Verdünnungen sind extrapoliert worden. Der Verlauf der Zahlen und die Gesamtzunahme für die Verdünnungen v_{32} bis v_{1024} gleich 10 Einheiten zeigen, dass sich ein einbasisches Salz in der Lösung befindet. Die Bestimmung des Molekulargewichts durch die Gefrierpunktserniedrigung lässt dies mit noch grösserer Sicherheit erkennen.

P	E	M gef.	$M\ O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3Na}{HgSO_3Na}$	i
6·082	0·604°	190·3	623	3·27
3·040	0·320°	179·6		3·47

Bei der Annahme, dass das Salz $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3Na}{HgSO_3Na}$ in Lösung sei, finden wir einen Zerfall in mehr als drei Molekeln für eine gelöste Molekel, während diese sich nur in drei Ionen, $O\genfrac{}{}{0pt}{}{HgSO_3}{HgSO_3}$ und $2\,Na$, spalten kann. Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung zwingen daher gleichmässig zu der Annahme, dass das Anhydrid durch Wasseraufnahme in zwei Molekeln des Hydrats $HOHgSO_3Na$ in der Lösung übergegangen ist. Die Berechnung des Molekulargewichts aus der Gefrierpunktserniedrigung giebt dann folgendes Resultat:

P	E	M gef.	M $HOHgSO_3Na$	i
6·26	0·604°	196·0	320·5	1·64
3·13	0·320°	184·9		1·73

Es findet daher bei der Bildung aus chlorquecksilberschwefligsaurem Natrium nur ein Austausch des Chloratoms gegen eine Hydroxylgruppe statt, und bei derjenigen aus quecksilberschwefligsaurem Natrium und Quecksilberoxyd wirkt dieses wie ein Hydroxyd. Der isolierte feste Körper ist als oxyquecksilberschwefligsaures Natrium zu bezeichnen, während in seiner Lösung das Natriumsalz der hydroxylquecksilberschwefligen Säure vorliegt. Beide Reaktionen verlaufen nicht vollständig, sondern führen zu einem Gleichgewichtszustand. Die Lösung des hydroxylquecksilberschwefligsauren Natriums ist gegen Methylorange alkalisch, gegen Phenolphtaleïn neutral oder nur ganz schwach alkalisch; sie zeigt mitunter eine blasse Rötung, die aber durch ein Tröpfchen Säure weggenommen wird. Versetzt man sie aber mit Chlornatrium, so reagiert sie sofort auch gegen das letztere stark alkalisch, eben infolge von Rückbildung von chlorquecksilberschwefligsaurem Natrium und Natronlauge. Der Gleichgewichtszustand lässt sich durch Titration leicht feststellen. Titriert man die Lösung des chlorquecksilberschwefligsauren Natriums mit Natronlauge, so tritt der Farbenumschlag mit Phenolphtaleïn nach Zusatz von drei Viertel der berechneten Menge ein, und nur das letzte Viertel wird nicht zur Bildung der basischen Verbindung verwendet. Der Übergang ist kein scharfer, er lässt sich nicht mit völliger Genauigkeit feststellen. Vollständig aber lässt sich die hydroxylquecksilberschweflige Säure mit Halogenwasserstoffsäuren titrieren, da als Nebenprodukt nur Wasser entsteht, das zu einem Gleichgewichtszustand keine Veranlassung giebt.

I.	0·1112 g	$Hg{OH \atop SO_3Na}$	erforderten	11·35	ccm	HCl	(HCl = 32·13 L)
II.	0·1503 g	„	„	15·24	„	„	
III.	1·2460 g	„	„	3·82	„	HBr	(HBr = 0·9552 L)
IV.	1·2460 g	„	„	3·81	„	„	

	Gef.	Angewendet
I.	0·1104 g	0·1112 g
II.	0·1478 g	0·1503 g
III.	1·2472 g	1·2460 g
IV.	1·2460 g	1·2460 g

Dass auch die Bildung des hydroxylquecksilberschwefligsauren Natriums aus quecksilberschwefligsaurem Natrium und Quecksilberoxyd teilweise im umgekehrten Sinne verläuft, ist daraus ersichtlich, dass das erstere beim Stehen der Lösung langsam gelbes Oxyd abscheidet, nament-

lich bei starker Verdünnung. Wieviel sich von dem letzteren freiwillig abscheidet, lässt sich nicht bestimmen, da leicht auch die oxydative Zersetzung eintritt. Der Gleichgewichtszustand zwischen den betreffenden drei Körpern konnte so ermittelt werden, dass in eine mit Natronlauge versetzte Lösung von quecksilberschwefligsaurem Natrium die berechnete Menge Quecksilberchloridlösung aus einer Bürette eingetragen wurde. Jeder einfallende Tropfen bewirkt eine Fällung von Oxyd, das sich aber, trotzdem die Flüssigkeit alkalisch ist, sofort wieder löst, bis drei Viertel der Gesamtmenge zugesetzt sind. Die Bildungsweisen des hydroxylquecksilberschwefligsauren Natriums werden daher durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$4\,ClHgSO_3Na + 4\,NaOH = 3\,HOHgSO_3Na + 3\,NaCl + ClHgSO_3Na + NaOH$$

$$4\,Hg\begin{matrix}SO^3Na\\SO_3Na\end{matrix} + 4\,HgO + 4\,H_2O = 3\begin{matrix}HOHgSO_3Na\\HOHgSO_3Na\end{matrix} + Hg\begin{matrix}SO_3Na\\SO_3Na\end{matrix} + HgO + H_2O.$$

Die Hydroxylgruppe ist in diesem Salz nicht als Ion vorhanden, daher wirkt es nur als Base gegen Salze und Säuren, mit deren negativem Ion das Quecksilber nicht dissociierte Verbindungen giebt. Ein Versuch es mit Sauerstoffsäuren zu titrieren zeigt dies sofort. Der Farbenumschlag tritt schon nach Zusatz weniger Kubikcentimeter ein. Es fällt ein gelblicher voluminöser Körper, der sich allmählich als graues krystallinisches Pulver absetzt, während die Lösung stark sauer wird. Obgleich mit wechselnden Mengen Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure erhalten, zeigte dieses doch dieselbe Zusammensetzung. Es enthielt weder Natrium noch Schwefelsäure, noch eine der hinzugefügten Säuren; mit Salzsäure erhitzt löste es sich zu Quecksilberchlorid unter Entwicklung von schwefliger Säure.

I. Mit Schwefelsäure erhalten:

0·3942 g Substanz gaben 0·2162 g $BaSO_4$ und 0·3670 g HgS

II. mit Salpetersäure erhalten:

0·5155 g Substanz gaben 0·2751 g $BaSO_4$ und 0·4860 g HgS

III. mit Essigsäure erhalten:

0·4561 g Substanz gaben 0·2403 g $BaSO_4$ und 0·4291 g HgS

Gef.	I.	II.	III.	Mittel	Ber. $O\begin{matrix}HgSO_3HgSO_3Hg\\HgSO_3HgSO_3Hg\end{matrix}Hg$
Hg	80·24	81·25	81·08	80·82	80·69 %
SO_3	18·85	18·32	18·09	18·42	18·42 „
O (Diff.)	0·91	0·53	0·83	0·73	0·92 „

Mit Sicherheit lässt sich eine Formel nicht aufstellen; bei dem gefundenen Verhältnis $O : SO_3 : Hg = 1 : 4 : 7$ kann ihm die Formel $O\begin{matrix}HgSO_3HgSO_3Hg\\HgSO_3HgSO_3Hg\end{matrix}Hg$ entsprechen, doch ist es wahrscheinlich, dass

es eine durch etwas Quecksilber verunreinigte Verbindung einfacherer Zusammensetzung ist.

Quecksilberbromid verhält sich gegen die Alkalisulfite noch ganz ähnlich wie Quecksilberchlorid. Es giebt mit 2 Molekeln derselben die quecksilberschwefligsauren Salze und bei gleichen molekularen Mengen die der bromquecksilberschwefligen Säure. Die Löslichkeitsvermehrung, die Quecksilberbromid durch die Gegenwart des Alkalisulfits erfährt, ist eine ungemein grosse. Ich gebe die Analysen des bromquecksilberschwefligsauren Kaliums und Ammoniums wieder; das Natriumsalz konnte nur als gelatinöser Brei, der allerdings viel Brom enthielt, aus der Lösung abgeschieden werden.

Das Kaliumsalz krystallisiert in büschelförmig vereinigten, sehr feinen Nadeln.

I. 0·4130 g Substanz gaben 0·2422 g HgS und 0·2362 g $BaSO_4$
0·5006 g „ „ 0·2391 g $AgBr$
0·7146 g „ „ 0·1528 g K_2SO_4
II. 0·5120 g „ „ 0·2965 g HgS und 0·2929 g $BaSO_4$.

Gef.	I.	II.	Ber. $Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{Br}{SO_3K}$
Hg	50·52	49·78	50·15 %
SO_3	19·64	19·70	20·04 „
Br	20·32	—	20·01 „
K	9·60	—	9·79 „

Das Ammoniumsalz erschien in mikroskopisch feinen Nadeln

I. 0·7161 g Substanz gaben 0·4441 g HgS und 0·4342 g $BaSO_4$
0·5237 g „ „ 0·2634 g $AgBr$
II. 0·6038 g „ „ 0·3741 g HgS und 0·3652 g $BaSO_4$.

Gef.	I.	II.	Ber. $BrHgSO_3NH_4$
Hg	53·45	53·40	52·95 %
SO_3	20·82	20·90	21·27 „
Br	21·40	—	20·82 „
NH_4 (Diff.)	4·93	—	4·77 „

Das Verhalten und die Eigenschaften dieser Salze gleichen vollkommen denen der chlorquecksilberschwefligen Säure.

Péan giebt an, dass Jodkalium in den Lösungen der quecksilberschwefligsauren Salze keine Fällung von Quecksilberjodid bewirke. Dies ist nicht richtig. Sie bleiben allerdings wenige Minuten klar, dann aber scheidet sich langsam rotes Quecksilberjodid ab. Die Fällung ist nicht vollständig, sondern führt zu einem Gleichgewicht. Sie wiederholt sich bei allen beschriebenen Körpern.

In den Alkalisulfiten ist Quecksilberjodid löslich. Wendet man das zur Darstellung der quecksilberschwefligsauren Salze notwendige mole-

kulare Verhältnis 2:1 an, so löst sich, selbst in der Hitze, nur ein Teil desselben. Bringt man die Lösung zur Krystallisation, so bildet sich rückwärts Alkalisulfit und Quecksilberjodid, das sich in schön ausgeprägten Krystallen abscheidet. Durch Zusatz von Alkohol wird nur schwefligsaures Alkali erhalten. Die Reaktion:

$$HgJ_2 + 2Na_2SO_3 = Hg\genfrac{}{}{0pt}{}{SO_3Na}{SO_3Na} + 2NaJ.$$

verläuft lediglich in der Richtung der Bildung von Quecksilberjodid, weil dieses ein unlöslicher Körper, in Bezug auf den die Lösung stets gesättigt ist, und das Jod, das geringere Tendenz als Chlor und Brom besitzt, Ionen zu bilden, sehr fest gebunden hält.

Auch aus Cyan- und Rhodanquecksilber gelang es mir bis jetzt noch nicht die Salze der quecksilberschwefligen Säure oder deren Abkömmlinge zu erhalten.

Ich habe die Untersuchung der Doppelsalze des Silbers mit den Alkalisulfiten und Thiosulfaten begonnen. Die bei denselben herrschenden Verhältnisse gestalten sich wesentlich komplizierter dadurch, dass sie, für sich allein schwer löslich und leicht zersetzlich, nur bei Gegenwart überschüssigen Alkalisulfits oder Thiosulfats in ihren Lösungen beständig sind. Dieses Verhalten beruht hier auf einer Bildung von Doppelmolekeln. Der Einblick in deren Konstitution wird erleichtert durch die reichen Hilfsmittel, welche die Forschungen auf dem Gebiete der allgemeinen Chemie geliefert haben. Ich möchte zum Schluss dieser Arbeit auf ein Ergebnis hinweisen, das bei dem Studium der von Herschel beschriebenen und dargestellten Silbernatriumthiosulfate erhalten wurde. Denselben kommt die Zusammensetzung $2AgS_2O_3Na + H_2O$ und $2AgS_2O_3Na, Na_2S_2O_3 + 2H_2O$ zu. Das erste Salz ist in Wasser schwer löslich und leicht zersetzlich. Sichere Zahlen für die Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeit desselben konnten nicht ermittelt werden.

Das zweite Salz ist ausserordentlich leicht löslich und verhältnismässig beständig. Sein Zerfall in Schwefelsilber, schweflige Säure und Schwefelsäure beim Kochen der Lösung oder bei Gegenwart von Säuren lässt erkennen, dass das Silber den an Schwefel direkt gebundenen Wasserstoff der Thioschwefelsäure ersetzt, für die allgemein die der Formel $HS \cdot SO_2 \cdot OH$ zu Grunde liegende Konstitution angenommen ist. Das Silber ist in diesen Salzen nicht als Ion vorhanden, die Reaktionen, die ihm als solcher eigen sind, zeigen in den Lösungen dieses Salzes keinen Silbergehalt an.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung ergab folgende Werte:

	P	E	M gef.	M	i
ca. $^1/_{20}$ "	3·23	0·33	185	644·4	3·48
ca. $^1/_{10}$ "	6·45	0·62	196·6		3·20
ca. $^1/_{12·5}$ "	8·80	0·75	221·8		2·91

Eine vorausgesetzte Molekel zerfällt annähernd in vier, während sich in einer $^1/_{20}$-normalen Lösung eine teilweise Spaltung der Doppelmolekel in die drei einfachen und durch die elektrolytische Spaltung dieser eine bedeutend höhere Zahl erwarten lässt. Bei der Voraussetzung, dass das Silber nicht elektrolytisch abgespalten wird, müssten bei vollständigem Zerfall für eine gelöste Molekel sieben in der Lösung gefunden werden. Diese geringe Gefrierpunktserniedrigung beweist, dass die Doppelmolekeln des Silbernatriumthiosulfats mit Natriumthiosulfat beständig, durch Wasser nicht zerlegbar sind. Sie sind daher nicht als additive, sondern als komplexe Verbindungen aufzufassen. In folgender Tabelle ist das äquivalente Leitvermögen enthalten.

$$^1/_4 \left\{ \begin{array}{l} AgS_2O_3Na \\ AgS_2O_3Na \\ NaS_2O_3Na \end{array} \right.$$

v	I.	II.	Mittel
32	86·0	85·6	85·8
64	94·8	95·2	95·0
128	102·9	102·8	102·9
256	108·8	109·0	108·9
512	113·3	113·1	113·2
1024	117·2	117·8	117·5

Das Leitvermögen fügt sich der Grössenordnung neutraler Salze ein. Die Zunahme desselben für die Verdünnungen v_{32} bis v_{1024} beträgt 31·7 Einheiten. Es liegt daher ein dreibasisches Salz vor. Die Bestimmung des Molekulargewichts begründet ebenfalls die Annahme eines dreibasischen Salzes. Werden die Gruppen AgS_2O_3, $Ag_2S_3O_3$ und S_2O_3 zu einem negativen Komplex vereinigt gedacht, so stehen diesem als vierwertigem Ion vier positive Natriumionen gegenüber. Da das Salz aber nicht vier-, sondern dreibasisch gefunden wurde, so darf sich ein Natriumatom nicht als positives Ion an der Überführung der Elektrizität beteiligen, sondern musste fest mit dem negativen Komplex verbunden in entgegengesetzter Richtung wandern. Ein Natriumatom nimmt nun eine gesonderte Stellung ein, es ist dies das an den Schwefel direkt gebundene der Natriumthiosulfatmolekel. Die drei anderen Natriumatome vertreten Hydroxylwasserstoff. Wenn wir überhaupt einem, so können wir nur dem ersteren mit Wahrscheinlichkeit dieses exceptionelle

Verhalten zuschreiben. Die Angabe des Leitvermögens erfährt dann aber eine Änderung. Sind nur drei Natriumatome als Ionen abspaltbar vorhanden, so enthält eine äquivalente Lösung nur den dritten Teil des Molekulargewichts im Liter. Die Zunahme der Leitfähigkeit für die Verdünnungen v_{32} bis v_{1024} muss, wenn wirklich ein dreibasisches Salz vorliegt, ebenfalls in Annäherung 30 Einheiten ergeben.

v	$^1/_3\ 2AgS_2O_3Na,\ Na_2S_2O_3$
32	82·4
64	90·8
128	99
256	106·6
512	111·6
1024	115·4

Die Zunahme beträgt 33 Einheiten. Für die Konstitution des negativen Komplexes lässt sich vielleicht folgende Anschauung geltend machen. Der zweiwertige Schwefel des Sulfhydryls geht in vierwertigen über. Die für drei Molekeln frei gewordenen sechs Affinitäten binden sich gegenseitig unter Bildung einer einförmigen Gruppierung. Die Doppelmolekel würde die Struktur

```
                 Na
                 |
                 S — SO₂O.Na
                / \
Na.OO₂S S ——— S SO₂O.Na
        |       |
        Ag      Ag
```

besitzen.

Das sonstige Verhalten dieses Salzes steht mit dieser Konstitution in gutem Einklange. Die Lösungen desselben von mittlerer und stärkerer Konzentration scheiden häufig, besonders wenn ein Krystall des schwerlöslichen Salzes hineingebracht wird, dieses in gewisser Menge ab, ein Beweis, dass ein Zerfall der Molekel nicht ohne diese Abscheidung möglich ist, und dass also, so lange die Lösung besteht, die Molekel Natriumthiosulfat fest gebunden sein muss.

Das Salz $2AgS_2O_3Na,\ Na_2S_2O_3 + 2H_2O$ giebt mit Chlorbaryum einen schwer löslichen Niederschlag, der in grosser Annäherung die Zusammensetzung $(AgS_2O_3)_2Ba,\ BaS_2O_3$ besitzt. Es zeigt dies wiederum, dass die dritte Molekel Thioschwefelsäure mit den beiden anderen an Silber gebundenen in inniger Vereinigung stehen muss, denn Baryumthiosulfat ist ein löslicher Körper und könnte bei einer Spaltung der Doppelmolekel in der Lösung nicht in den Niederschlag eingehen. Die mit Strontiumchlorid versetzten Lösungen des Salzes bleiben anfangs

vollkommen klar; nach einiger Zeit scheiden sich aus ihnen schön irisierende Blättchen ab, die die Formel des schwer löslichen Salzes besitzen, $(AgS_2O_3)_2Sr + 2H_2O$, ein Vorgang, der der oben erwähnten Abscheidung des schwer löslichen Natriumsalzes aus dem leicht löslichen entspricht.

Ich werde der Untersuchung dieser komplexen Salze noch fernerhin meine Aufmerksamkeit zuwenden. Insbesondere bedarf wohl das auffällige und abweichende Verhalten eines Alkaliatoms, als Bestandteil eines negativen Komplexes zu fungieren, weiterer und ausführlicherer Bestätigung.

Vorstehende Arbeit wurde im hiesigen II. chemischen Laboratorium ausgeführt, und sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Ostwald, für die vielfache Anregung und das durch Erteilung wertvoller Ratschläge bewiesene freundliche Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, Physik.-chem. Laboratorium, November 1890.

Referate.

31. Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz von Dr. A. Werner (Züricher Vierteljahrsschrift **36**, 41 S. 1891). Die Atome stellt sich der Verf. kugelförmig vor; die Affinität betrachtet er als eine allseitig gleichförmig vom Mittelpunkt wirkende Kraft. Die Valenz ergiebt sich daraus zunächst unbestimmt. Nimmt man die empirische Thatsache an, dass Kohlenstoff nicht mehr als vier Atome binden kann, so denkt sich der Verf. zur Bindung jedes Atoms einen bestimmten Betrag der „Kraft" verwendet, welcher auf einem bestimmten kreisförmigen Abschnitt der Kugelfläche verteilt ist; diese Bindeflächen sollen bei einer stabilen Lage so gross als möglich sein, ohne sich irgendwo zu überdecken. Daraus ergiebt sich eine tetraedrische Anordnung der gebundenen Elemente. Warum aber dann nicht jede beliebige andere Zahl von Elementen stabil vom Kohlenstoff gebunden werden kann, ergiebt sich hieraus nicht. Eine Berufung auf die Erfahrung ist hier nicht zulässig, weil es sich eben um eine Veranschaulichung der Erfahrung handelt, diese also nicht als Erklärung vorausgesetzt werden darf.

Der Verf. entwickelt nun weiter, wie man sich auf Grund seiner Vorstellungen, wenn man die Atome um ihre mittleren Orte schwingen lässt, leicht den Übergang der optischen Isomeren ineinander vorstellen kann, ebenso den Übergang der geometrischen Isomeren; ferner diskutiert er die Theorie der ringförmigen Verbindungen, die Benzolformel und die Stereochemie des Stickstoffes. Die Einzelheiten sind von zu speziellem Interesse, um hier dargelegt zu werden.

Dem Ref. sei den in letzter Zeit so zahlreich aufgetretenen Versuchen zu geometrischer Darstellung der chemischen Konstitutionsverhältnisse gegenüber die Vermutung gestattet, dass der zugestandenermassen nicht allseitig befriedigende Charakter derselben vielleicht dieser Form der Darstellung mit Notwendigkeit anhaftet. Die unmittelbare Behandlung des Isomerieproblems als eines Falles gesetzmässiger Mannigfaltigkeiten würde auf die räumliche Anschauung verzichten, dabei aber den Vorteil haben, nur deutliche und notwendige Voraussetzungen einzuführen. *W. O.*

---

32. Die Persulfate von H. Marshall (Journ. of the Chem. Soc. 1891. 771—786). Bei der Elektrolyse von saurem Kaliumsulfat erhielt der Verf. schwerlösliche Krystalle, die sich als Kaliumpersulfat erwiesen. Das Salz hat die grösste Ähnlichkeit mit Kaliumperchlorat, die elektrische Leitfähigkeit beider ist bei allen Verdünnungen fast vollkommen übereinstimmend, und somit kommt dem Salze von den nach der Analyse möglichen Formeln $K^2S^2O^8$ oder KSO^4 die letztere, mit der des Perchlorats übereinstimmend, zu, wonach der Schwefel nicht nur 2-, 4- oder 6-wertig ist, sondern auch 7-wertig ist, ebenso wie das Mangan.

Die interessanten chemischen Verhältnisse dieses Salzes und der anderen Persulfate müssen im Original nachgesehen werden. Sie bestätigen durchaus die Auffassung von Berthelot und stehen mit der von Traube, dass unter den fraglichen Umständen Schwefel und Sauerstoff ein indifferentes Oxyd bilden, im Widerspruch. *W. O.*

---

33. Über die Ring- und Kernbildung bei Kohlenstoffverbindungen von W. Vaubel (Journ. f. pr. Ch. **44**, 137—149. 1891). Unter Ringen versteht der Verf. „geschlossene Komplexe“, die leicht, unter Kernen solche, die schwer zerfallen. Für den Benzolkern schlägt er vor, die Formel von Loschmidt (**5**, 611) dahin abzuändern, dass die 6 mit ihrer Grundfläche aneinander gelegten Tetraeder abwechselnd mit der Spitze nach oben und unten gerichtet sind, und setzt auseinander, wie durch diese Vorstellung die chemischen Eigenschaften der *o*-, *p*- und *m*-Verbindungen zu „erklären“ seien. *W. O.*

---

34. Über den Dampfdruck des Dibenzylketons von S. Young (Journ. of the Chem. Soc. 1891. 626—629). Um Temperaturen über 280° durch Sieden eines Stoffes unter gegebenem Druck zu erhalten, hat der Verf. Dibenzylketon brauchbar gefunden und giebt folgende Tabelle für den Dampfdruck P desselben bei der Temperatur t:

t	P	t	P
230°	5·980 cm	290°	31·33 cm
240°	8·145 „	300°	39·60 „
250°	10·935 „	310°	49·52 „
260°	14·490 „	320°	61·32 „
270°	18·965 „	330°	75·20 „
280°	24·520 „		

W. O.

---

35. Über den Dampfdruck des Quecksilbers von S. Young (Journ. of the Chem. Soc. 1891. 629—634). Da sich inzwischen herausgestellt hat, dass der vom Verf. und Ramsay deren früheren Rechnungen zu Grunde gelegte Siedepunkt des Schwefels nach Regnault um etwa 4° zu hoch ist, hat Young neue Messungen und Rechnungen ausgeführt, die ihn zu folgender Tabelle geführt haben. Die Drucke sind ccm Quecksilber:

t	P	t	P	t	P	t	P
180	0·841	260	9·646	340	55·91	420	208·50
190	1·198	270	12·40	350	67·25	430	240·25
200	1·681	280	15·78	360	80·37	440	275·7
210	2·322	290	19·89	370	95·47	450	315·05
220	3·164	300	24·86	380	112·75	460	358·6
230	4·256	310	30·80	390	132·50	470	406·7
240	5·655	320	37·85	400	154·85	480	459·6
250	7·426	330	46·17	410	180·10		

W. O.

---

36. Über die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten bei den Explosionserscheinungen von Vieille (Journ. de physique **10**, 357—369. 1891). Aus der Formel von van der Waals, oder der von Clausius erweiterten

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \text{ resp. } p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\varepsilon - T}{(v+s)^2}$$

ergiebt sich, wenn v klein und T gross ist, einfach

$$p = \frac{RT}{v-b}, \quad p(v-b) = RT$$

Nun haben Nobel und Abel für den Druck des Schiesspulvers in der Abhängigkeit von der mittleren Dichte Δ der Verbrennungsprodukte die folgende Beziehung gefunden

$$p = \frac{f\Delta}{1 - b\Delta},$$

wo f und b zwei experimentelle Konstanten sind. Ersetzt man $\frac{1}{\Delta}$ durch v, so ergiebt sich

$$p(v - b) = f,$$

wo

$$f = RT = \text{konst.}$$

zu setzen ist, da die Wärmeentwickelung und somit die Temperatur im Moment der Explosion für dieselbe Pulversorte als konstant anzusehen ist.

Eine andere Methode, die Formel $p(v - b) = RT$ zu kontrollieren, besteht in der Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elastischer Wellen. Dieselbe ist bekanntlich $v = \sqrt{\frac{dp}{d\varrho}}$, wo p der Druck und ϱ die Dichte ist. Für adiabatische Vorgänge kommt das Verhältnis der spezifischen Wärmen hinzu, falls $\frac{dp}{d\varrho}$ isotherm bestimmt ist, was durch $\left(\frac{dp}{d\varrho}\right)_i$ bezeichnet werden soll. Aus

$$p = \frac{RT}{v - b} = \frac{f - \Delta}{1 - b\Delta} \text{ ergiebt sich alsbald } \left(\frac{dp}{d\varrho}\right)_i = \frac{fg}{(1 - b\Delta)^2}$$

und somit

$$p = \frac{\sqrt{gf\frac{C}{c}}}{1 - b\Delta},$$

woraus folgt, dass die Geschwindigkeit v bei der Annäherung des Kovolumens b an den Grenzwert unendlich zu werden beginnt.

Der Verf. hat nun durch die Explosion von Schiesswolle in einer an beiden Enden mit Quetschmanometern (crusher) versehenen Stahlröhre diese Formel zu verifizieren versucht. Wurde die Röhre ungleichförmig geladen, so entstanden in derselben Wellen, welche von den Manometern aufgezeichnet wurden. Indessen gelangen keine genauen Messungen, weil die Röhre in Erschütterungen geriet, die nicht beseitigt werden konnten. Als aber die Röhre einfach (ohne crusher) frei aufgehängt wurde, konnten ihre eigenen Bewegungen, die denen der Gaswelle entsprachen, zur Bestimmung der Geschwindigkeit der letzteren dienen. Unter der Annahme, dass das Verhältnis der Wärmekapazitäten zwischen 1·4 und 1.0 liege, ist folgende Tabelle berechnet worden:

	Δ	$\frac{C}{c} = 1{\cdot}4$	$\frac{C}{c} = 1{\cdot}0$	beob.
Schiessbaumwolle	0·05	1206 m	1019 m	1099 m
	0·10	1271 „	1074 „	1185 „
	0·15	1364 „	1153 „	1270 „
Schiesspulver	0·10	657 „	555 „	603—643 „
	0·20	706 „	597 „	632—699 „

Die beobachteten Werte der Geschwindigkeit liegen stets zwischen den berechneten Grenzwerten.

W. O.

37. Die molekulare Brechung verschiedener Stoffe in Lösung von J. H. Gladstone (Journ. Chem. Soc. 1891, 589—598). Während die indifferenten organischen Verbindungen in Lösung im allgemeinen dieselbe Molekularrefraktion zeigen, wie in reinem Zustande, und die Werte daher mit den additiv aus den Atomrefraktionen berechneten gut übereinstimmen, zeigen die Elektrolyte grosse Abweichungen. Die nachstehende Tabelle enthält die nach der $(n-1)$-Formel bestimmten Refraktionsäquivalente für die Linie *A*, sowie die berechneten Werte. Nach der Formel ist der Prozentgehalt der untersuchten Lösung angegeben.

	%	Refr. beob.	Refr. ber.
Chlorwasserstoff HCl	5·13	14·99	11·2
	8·67	14·45	
	10·42	14·44	
	11·48	14·47	
	14·93	14·21	
	16·71	14·27	
	20·32	14·15	
	25·40	14·15	
	28·73	14·06	
	31·20	14·06	
	31·26	13·98	
	36·09	13·92	
Bromwasserstoff HBr	15·47	20·66	16·6
	24·60	20·45	
	39·71	20·13	
	56·00	19·97	
	65·59	19·70	
Jodwasserstoff HJ	20·77	31·87	25·8
	31·77	31·56	
	61·95	30·94	
	65·10	30·75	
	67·02	30·62	
Chlorsäure $HClO^3$	26·68	20·91	19·6
Überchlorsäure $HClO^4$	17·30	19·86	22·4
Jodsäure HJO^3	62·67	33·19	34·2
Salpetersäure HNO^3	43·10	16·85	15·4
	69·60	16·39	
	98·70	16·22	
Selenige Säure H^2SeO^3	15·40	26·39	41·1
Selensäure H^2SeO^4	9·36	24·60	43·9
Metaphosphorsäure HPO^3	28·91	17·83	28·6
	35·07	17·99	
	38·83	18·73	

Die Unterschiede der beobachteten und nach Analogie der organischen Verbindungen berechneten Zahlen sind sehr bedeutend. Insbesondere sieht man beim Vergleich von H^2SeO^3 und H^2SeO^4, sowie $HClO^3$ und $HClO^4$, dass bei zunehmendem Sauerstoffgehalt die Molekularrefraktion vermindert wird. Die Zahlen sind übrigens sehr ähnlich den von Perkin bei der magnetischen Drehung

(7, 331) beobachteten und erfahren wie diese grossenteils durch die Dissociationstheorie ihre Erklärung.

Ferner hat der Verf. folgende Salze in wässeriger Lösung untersucht:

	Proz.	Refr.
Ammoniakalaun $(NH^4)^2 Al^2 (SO^4)^4$	4·62	110·0
Natronalaun $Na^2 Al^2 (SO^4)^4$	21·39	97·17
Aluminiumsulfat $Al^2 (SO^4)^3$	26·93	69·54
	27·35	70·26
	28·03	70·17
Ammoniak NH^3	13·40	9·08
	19·92	8·90
	21·40	9·09
	33·40	8·97
	34·80	8·78
(in Alkohol)	11·30	8·80
Ammoniumformiat $NH^4 CHO^2$	25·54	23·21
Ammoniumchlorat $NH^4 ClO^3$	4·83	30·45
	4·53	29·51
	21·75	28·75
Ammoniumperchlorat $NH^4 ClO^4$	6·13	30·40
Ammoniumsulfat $(NH^4)^2 SO^4$	33·91	39·86
Ammoniumdichromat $(NH^4)^2 Cr^2 O^7$	10·32	85·81
Baryumchlorid $BaCl^2$	24·17	38·94
Baryumchlorat $BaCl^2 O^6$	22·70	54·09
	23·75	52·72
Baryumformiat $BaC^2 H^2 O^4$	18·00	40·01
Baryumacetat $Ba(C^2 H^3 O^2)^2$	36·90	56·16
Calciumchlorid $CaCl^2$	41·75	32·22
	77·36	34·45
Calciumbromid $CaBr^2$	41·36	43·50
Calciumacetat $Ca(C^2 H^3 O^2)^2$	26·33	49·84
Cerchlorür $CeCl^2$	18·84	34·34
	13·42	34·30
Chromsulfat $Cr^2 (SO^4)^3$	31·82	82·40
Didymchlorid $DiCl^2$	3·75	38·3
Didymnitrat $Di(NO^3)^2$	9·48	45·91
Didymsulfat $DiSO^4$	5·64	32·9
Eisenchlorid $FeCl^3$	27·95	50·73
Iridiumchlorid $IrCl^4$	7·90	74·5
Lanthanchlorid $LaCl^2$	2·30	37·0
	3·19	37·4
Lanthannitrat $La(NO^3)^2$	3·85	44·2
Bleiacetat $Pb(C^2 H^3 O^2)^2$	24·8	64·87
Lithiumnitrat $LiNO^3$	35·09	17·87
Lithiumacetat $LiC^2 H^3 O^2$	28·70	23·35
Magnesiumjodid MgJ^2	61·75	60·02
Magnesiumacetat $Mg(C^2 H^3 O^2)^2$	31·50	46·25

	Proz.	Refr.
Kaliumbromid KBr	35·09	25·25
Kaliumjodid KJ	59·74	35·85
Kaliumchlorat $KClO^3$	5·37	26·16
	16·93	18·57
Kaliumnitrat KNO^2	28·20	19·04
	36·82	18·83
	38·50	18·94
Kaliumsulfat K^2SO^4	7·13	32·4
Kaliumselenat K^2SeO^4	15·21	36·21
Kaliumhydrat KOH	49·50	12·60
Kaliumcyanid KCN	33·20	17·14
Kaliumgoldcyanür $KAu(CN)^2$	7·09	50·5
Kaliumkobaltcyanid $K^3Ca(CN)^6$	16·12	100·1
Kaliumäthylsulfat $KC^2H^5SO^4$	27·28	41·59
Kaliumformiat $KCHO^2$	62·43	19·59
	66·61	19·56
	69·38	20·03
Kaliumkarbonat K^2CO^3	41·30	28·24
	49·60	28·59
Kaliumoxalat $K^2C^2O^4$	25·00	37·46
Kaliumäthylat KC^2H^5O	26·00	28·59
Silbernitrat $AgNO^3$	60·56	28·05
Silberkaliumcyanid $KAg(CN)^2$	18·96	41·06
Natriumchlorat $NaClO^3$	43·48	22·04
Natriumbromat $NaBrO^3$	26·08	29·32
Natriumjodat $NaJO^3$	5·76	38·27
Natriumnitrat $NaNO^3$	45·10	18·64
Natriumnitrit $NaNO^2$	28·32	15·24
	43·90	15·81
Natriumsulfat Na^2SO^4	30·04	26·56
	17·75	28·71
Natriumhydrat $NaOH$	31·00	9·25
	34·80	9·33
Natriumformiat $NaCHO^2$	37·28	16·58
	41·39	16·63
	44·99	16·60
Natriumkarbonat Na^2CO^3	9·32	22·46
	10·50	22·18
	13·77	22·02
	16·30	21·66
Zinnchlorür $SnCl^2$	35·0	48·70

W. O.

---

38. Kryoskopische Versuche von H. Goldschmidt (Ber. **24**, 2317—2323. 1891). Es wurden verschiedene Stoffe in *p*-Toluidin gelöst, wobei sich die bekannten, resp. zu erwartenden Erscheinungen ergaben. Die Diazoamido- und Amidazoverbindungen, ebenso einige Amine verhielten sich normal, während salz-

saures p-Toluidin, salzsaures Benzylamin und Trimethylphenyliumjodid eine zu kleine Molekularerniedrigung haben. Die zu grosse des salzsauren Anilins, φ-Cumidins und β-Naphtylamins erklären sich daraus, dass sich die freien Basen neben salzsaurem p-Toluidin bilden. *W. O.*

---

39. **Über die Dicke von cohärenten Ölschichten auf der Oberfläche des Wassers** von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **41**, 321—329. 1890). Lässt man Ätherdampf auf eine mit einer Spur Fett behaftete Wasserfläche fallen, so entsteht ein scharf begrenzter Kreis. Wird die Fettung vermehrt, so wird der Kreis kleiner, und bei einer gewissen Menge bildet sich gar keiner mehr. Diese Menge beträgt so viel, dass eine Schicht von $1{\cdot}8 \times 10^{-2}$ cm gebildet wird. Die geringste Ölmenge, welche einen Kreis giebt, ist eine Schicht von $0{\cdot}6 \times 10^{-2}$ cm. *W. O.*

---

40. **Über die Kompressibilität von Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen** von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **44**, 1—23. 1891). **Über den Einfluss des Druckes auf die Brechungsexponenten von Wasser, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äthyläther und einigen Alkoholen** von W. C. Röntgen und L. Zehnder (Wied. Ann. **44**, 24—51. 1891). Die beiden Arbeiten haben den Zweck, zu entscheiden, welche von den beiden üblichen Refraktionsformeln besser den Änderungen des Volums durch den Druck entspreche. Nachdem sich beim Wasser ein unbedingter Vorzug der alten Formel $(n-1)\,v =$ konst. ergeben hatte, zeigt sich für die anderen Stoffe nicht das gleiche; vielmehr weichen beide Formeln von der Beobachtung ab, und zwar in entgegengesetztem Sinne, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Kompressibilität.

	beob.	ber. nach $(n-1)\,v$	ber. nach $\frac{n^2-1}{n^2+2}\,v$
Wasser	46·2	45·7	41·5
Schwefelkohlenstoff	89·5	103·3	82·5
Benzol	91·7	99·4	84·1
Äther	163·8	171·4	154·0
Methylalkohol	119·5	124·4	113·0
Äthylalkohol	111·4	116·5	104·6
Isopropylalkohol	96·9	101·6	90·3
n-Butylalkohol	103·2	108·4	96·6
Isobutylalkohol	90·5	95·3	84·2
Amylalkohol (gew.)	98·4	103·7	91·8
	90·4	95·7	84·3

Die Zahlen bedeuten Kompressionskoefficienten, multipliziert mit 10^6. Die unter ber. stehenden Zahlen sind unter der Voraussetzung, dass das fragliche Gesetz richtig sei, aus den beobachteten Änderungen des Brechungskoeffizienten berechnet. *W. O.*

---

41. **Absorptionsanalyse sehr verdünnter Lösungen** von O. Knoblauch (Wied. Ann. **43**, 7.8—783. 1891). Der Verf. beginnt mit einer Auseinandersetzung der Vorzüge, welche nach seiner Ansicht die Beobachtung der Lichtabsorption zum

Zweck der Erforschung des Zustandes gelöster Stoffe hat, wobei er die von ihm gemachten Annahmen über die additive Beschaffenheit der Absorption so behandelt, als wäre sie eine unzweifelhaft erwiesene Thatsache, statt eine wahrscheinliche Hypothese. Alsdann beschreibt er seine Versuchsanordnung, welche ihm gestattete, Schichten von geringster Dicke bis zu solchen von 8 m zu untersuchen; bei letzteren machte sich die Eigenfarbe des Wassers störend geltend, wodurch die gemachten Beobachtungen erheblich an Genauigkeit verlieren mussten.

Die Untersuchungen ergaben folgendes:

Pikrinsäure hatte in den Verdünnungen 1 Mol.= 24·6 bis 162000 l dasselbe Spektrum, wenn die Schichtdicke proportional der Verdünnung genommen wurde, was stets geschah.

Kaliumchromat zeigte in verdünntester Lösung eine Änderung in dem Sinne, dass das Spektrum sich dem des Dichromats annäherte (Einfluss der in dem destillierten Wasser enthaltenen Kohlensäure, auf die der Verf. keine Rücksicht nimmt).

Kaliumbichromat zeigt bei steigender Verdünnung gleichfalls eine Verschiebung, aber in entgegengesetztem Sinne. Da bei der vom Verf. angewandten Verdünnung von 8460 l pro Mol. die Verunreinigungen des Wassers (über dessen Herstellung nichts mitgeteilt worden ist) schon eine sehr bedeutende Rolle spielen, so ist es unmöglich anzugeben, was wirklich in der Lösung vorhanden war.

Kaliumferricyanid zeigte in konzentrierter wie verdünnter Lösung das gleiche Spektrum. Ebenso Kupfersulfat, bei dem die Eigenabsorption des Wassers eine vollständige Verifikation unmöglich machte.

Bei der Untersuchung der Chromsalze ist auf die verschiedenen Zustände, in welchen diese in ihren Lösungen existieren, keine Rücksicht genommen, so dass die Ergebnisse keine bestimmte Bedeutung haben.

Uransalze zeigten übereinstimmende Spektra in konzentrierten wie verdünnten Lösungen, doch lagen die Streifen bei verschiedenen Salzen verschieden.

Eosinsalze ergaben in konzentrierten und verdünnten Lösungen verschiedene Spektra, indem in der konzentrierten Lösung (69 l) ein Streifen vorhanden ist, welcher bei zunehmender Verdünnung verschwindet. Die Kalium- und Natriumverbindung verhielten sich hierin und in Bezug auf die Lage der Absorptionslinie gleich.

Die folgenden Versuche mit freiem Eosin, den Eosinverbindungen von Silber, Aluminium (welches der Verf. als ein Schwermetall bezeichnet) und Kupfer lassen in chemischer Hinsicht sehr viel zu wünschen übrig, denn der Verf. giebt an, dass bei der Auflösung „ein Teil zurückblieb". Der Hauptabsorptionsstreif hatte beim freien Eosin und der Silberverbindung dieselbe Lage wie bei den Alkalisalzen, bei der Aluminium- und Kupferverbindung nach dem Verf. eine andere. Jedoch ist der Unterschied nicht bedeutend; das Maximum liegt in einem Falle von 527 bis 510, im anderen von 520 bis 504, so dass man fragen kann, ob die Verschiedenheit reell ist.

Prüft man die erhaltenen Beobachtungen in Bezug auf die Dissociationstheorie, so muss man sich gegenwärtig halten, dass man es in konzentrierteren Lösungen mit der Absorption der Ionen plus der der Molekeln, in sehr verdünnter mit der der Ionen allein zu thun hat. In ersteren werden also zwei Absorptionsspektra übereinander liegen, das zweite wird (wenn nur ein farbiges Ion vorhanden ist) einheitlich sein.

Bei der Pikrinsäure ist, da sie im festen Zustande viel schwächer gefärbt ist, als im gelösten, die Absorption der Molekel wahrscheinlich gering und wird von der der Ionen überdeckt. Daher darf sich die Lage des Absorptionsgebietes nicht mit der Verdünnung ändern. Das gleiche gilt für Kupfersulfat. Diese beiden Fälle bestätigen also die Theorie von Arrhenius. Das gleiche gilt wohl auch für Ferridcyankalium. (Man vergleiche die Argumentation des Verf., die ihn zu dem entgegengesetzten Schlusse führt.) Für die Chromsalze kommt der Verf. selbst zu dem Schlusse, dass ihr Verhalten mit der Dissociationstheorie im Einklang ist; er meint aber, die Annahme einer Hydrolyse leiste dasselbe.

Die elektrolytischen Verhältnisse der Uranylsalze sind unbekannt, so dass die an ihnen angestellten Beobachtungen weder in einem, noch in dem anderen Sinne verwertbar erscheinen.

Die Eosinsalze entsprechen gleichfalls den Forderungen der Dissociationstheorie und ihr Verhalten führt zu der Annahme, dass der in konzentrierteren Lösungen auftretende Streifen den unzersetzten Molekeln angehört, wie er auch bei festen Salzen beobachtet worden ist. Was die beobachteten Abweichungen der Aluminium- und Kupferverbindungen anlangt, so ist die Frage aufzuwerfen, ob die verschiedenen Eosinsalze, die der Verf. nach seinen Angaben aus verschiedenen Quellen erhalten hat, wirklich dasselbe Eosin oder Tetrabromfluoresceïn enthalten haben. Bei der Unbestimmtheit des Namens Eosin und dem Mangel genauerer Angaben oder Analysen ist eine derartige Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen[1].

Ohnedies ist es bei den vom Verf. angewendeten grossen Verdünnungen, bei denen die Verunreinigungen des destillierten Wassers von gleicher Ordnung sind, wie die aufgelösten Stoffmengen, schwerlich möglich, etwas Sicheres über den Zustand der gelösten Stoffe auszusagen, da man nicht weiss, woraus die Verunreinigungen bestehen. Aus diesem Grunde ist es in diesem Falle ebensowenig thunlich, über Verdünnungen von einigen tausend Litern hinauszugehen, wie bei den Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit, und alle bei grösseren Verdünnungen gemachten Beobachtungen sind bezüglich ihrer Deutung ähnlichen Schwierigkeiten unterworfen, wie die der Leitfähigkeit.

In Summa kann man die Ergebnisse des Verf. als eine mehrfach recht schlagende Bestätigung der Dissociationstheorie bezeichnen. Entscheidende Versuche in dieser Richtung müssten freilich von subjektiven Einflüssen durch die Anwendung der Photographie oder eines anderen objektiven Messverfahrens befreit werden. *W. O.*

---

42. Studie über die molekulare Dissymmetrie von Ph. A. Guye (Thèse, Paris. 1891. 90 S.). Die Abhandlung enthält zunächst eine breitere und eingehendere Darstellung der früher (**6**, 86. 1890.) bereits erwähnten Betrachtungen des Verf. über den Zusammenhang der molekularen Drehung der Polarisationsebene mit dem „Assymetrieprodukt“, ferner neue Untersuchungen des Verf. über die aktiven Amylverbindungen, deren er eine grössere Anzahl herstellte und untersuchte. Leider hat er darauf verzichtet oder verzichten müssen, reine Stoffe her-

[1]) Inzwischen angestellte Versuche des. Ref. haben ihn überzeugt, dass die vom Verf. angegebenen Verschiedenheiten in der That auf Versuchsfehlern beruhen; thatsächlich sind die Spektra vollkommen gleich.

zustellen, so dass er sich damit begnügt hat, den Sinn der Drehung, nicht ihren Betrag, seinen Erörterungen zu Grunde zu legen. Im allgemeinen stimmt derselbe mit den Erwartungen, in einzelnen Fällen aber nicht. So insbesondere beim Amylaldehyd, welches aktiv ist, obwohl die Massen der beiden Gruppen CHO und C^2H^5 beide 29 betragen, also Symmetrie bedingen müssten. Ebenso müsste Amylamin und Amylalkohol nach links drehen, wie Amylchlorid, da die Masse der Radikale CH^2NH^2, CH^2OH und CH^2Cl grösser ist, als die des anderen Radikals C^2H^5, die beiden ersteren sind aber rechtsdrehend. Der Verf. denkt sich daher, dass seine vorläufige Annahme, die Schwerpunkte der Radikale seien gleichweit von der Symmetrieebene entfernt, zu verlassen sei.

Weiter enthält die Abhandlung die Diskussion einer grösseren Anzahl der in der Litteratur vorhandenen Beobachtungen optisch-aktiver Körper, sowie einige Messungen über die Drehung der Weinsäure in Lösungen, welche wechselnde Mengen von Wasser und Pyridin enthalten. *W. O.*

---

43. Der kritische Koeffizient und die Bestimmungen des Molekulargewichtes beim kritischen Punkt von Ph. A. Guye (Thèse, Paris. 1891. 52 S.). Die Abhandlung enthält die in Aussicht gestellte genauere Darstellung und Begründung der früher (**5**, 275; **6**, 372; **8**, 639) mitgeteilten Ideen. *W. O.*

---

44. Über die Beurteilung der Glasgefässe zu chemischem Gebrauche. Das Verhalten von Glasoberflächen zu Wasser von F. Mylius und F. Förster (Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **11**, 311—330. 1891). Eine von den Verfassern ausgearbeitete Methode, sehr kleine Mengen Alkali mittelst einer ätherischen Jodeosinlösung zu bestimmen, verwenden dieselben zur Ermittelung der Widerstandsfähigkeit von Gläsern gegen die lösende Wirkung des Wassers. Die Einzelheiten dieser für die praktische Anwendung sehr interessanten Abhandlung müssen im Original nachgesehen werden. Nur mag erwähnt werden, dass unter den von den Verf. untersuchten Gläsern eine von Kähler & Martini in Berlin gelieferte Sorte am widerstandsfähigsten war. *W. O.*

---

45. Studien einiger physikalischen Eigenschaften von Gläsern und über ein neues wertvolles Glas für die Thermometrie von O. Schott (Zeitschr. f. Instrumentenkunde **11**, 330—337. 1891). Durch die Untersuchung der Ringfiguren schnell gekühlter Gläser in polarisiertem Licht wird die Temperatur ermittelt, bei welcher das Glas plastisch wird, indem dann die Ringe verschwinden. Als Temperatur der ersten Erweichungsspur ergab sich für Jenaer Thermometerglas 400° bis 410°, für ein Borosilikat-Thermometerglas 59III 430° bis 440°. Ein aus diesem Glase gefertigtes Thermometer liess sich 2 bis 3 Tage auf 470° bis 477° halten, ohne dass das Gefäss trotz des inneren Druckes von etwa 28 Atm. weiter geworden wäre; es hatte sich im Gegenteil etwas verkleinert. Die Erweiterung trat erst deutlich bei 630° ein, so dass es möglich erscheint, Quecksilberthermometer bis 500° anzuwenden.

Ferner berichtet der Verf. über die Anwendung des Glases 59III zu sehr genauen Thermometern, da es die Eigenschaft hat, dass solche mit dem Luftthermometer bis zu 50° fast völlig (auf höchstens 0·02 Unterschied) übereinstimmen, was andere Gläser bekanntlich nicht thun. Dies Glas hat einen sehr geringen Aus-

dehnungskoeffizienten: $0 \cdot 0_4 171$ statt $0 \cdot 0_4 244$ (Jenaer Thermometerglas) bis $0 \cdot 0_4 3$ (gewöhnliches weiches Glas). Man kann durch Verbindung dieses Glases mit einem solchen von grosser Ausdehnung Gefässe herstellen, welche keine Änderung des Volums mit der Temperatur haben. *W. O.*

---

46. **Über die symbolische Bezeichnung der Krystallsysteme und ihrer Abteilungen** von E. Nickel (Zeitschr. f. Kryst. **19**, 349—350. 1891). Es wird vorgeschlagen, die Krystallsysteme nach der Anzahl gleichwertiger Flächen zu bezeichnen; man hat darnach für die Systeme vom quadratischen bis zum asymmetrischen die Zeichen 48, 24, 16, 8, 4, 2. Voll-, halb- und viertelflächige Systeme sollen durch entsprechende Divisoren :1, :2, :4, die weiteren Unterabteilungen nach Miller mit $\varkappa$, π, τ und γ bezeichnet werden. Darnach wird

	Holoedrisch	Hemiedrisch	Tetartoedrisch
Regulär	48 : 1	48 : 2 $\varkappa$, π oder γ	48 : 4
Hexagonal	24 : 1	24 : 2 $\varkappa$, π oder τ	24 : 4 } $\varkappa\,\pi$ od. $\varkappa$
Tetragonal	16 : 1	16 : 2 $\varkappa$, π oder τ	16 : 4 } $\varkappa\,\pi$ od. $\varkappa$
Rhombisch	8 : 1	8 : 2	
Monoklin	4 : 1		
Triklin	2 : 1		

W. O.

---

47. **Ein neuer Interferenzrefraktor** von L. Zehnder (Ztschr. f. Instrumentenkunde 1891, 275—285). Der Apparat weicht von dem ursprünglichen Jamins darin ab, dass statt zweier paralleler Platten deren vier benutzt werden, von denen zwei durchsichtig, zwei versilbert sind. Hierdurch wird es möglich, die beiden interferierenden Strahlen beliebig weit voneinander zu entfernen; bei dem ausgeführten Apparat betrug diese Entfernung 50 cm.

Die Einzelheiten der Konstruktion (je zwei Spiegel auf einem gemeinsamen prismatischen Träger) müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

48. **Einfluss der Borsäure auf die elektrische Leitfähigkeit wässeriger Lösungen organischer Säuren** von G. Magnanini (Gazz. chim. ital. **2**, 9. 1891). Bei der Prüfung einer grösseren Anzahl Säuren ergab sich, dass solche eine Steigerung der Leitfähigkeit erfahren, welche eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. So erwies sich die Borsäure als unwirksam bei Essig-, Benzoe-, Butter-, Bernstein-, Krotonsäure, wirksam dagegen bei Salicyl-, Milch-, Glycerin-, Gallus-, Mandel-, Glykolsäure. Man könnte Borsäure demnach als ein Reagens auf Hydroxylgruppen verwenden. *W. O.*

49. **Über die Erstarrungspunkte wässeriger Lösungen von Borsäure und Mannit** von G. Magnanini (Gazz. chim. ital. **2**, 8. 1891). Gemengte Lösungen beider Stoffe ergeben stets eine zu kleine Erniedrigungskonstante, zum Zeichen, dass sie aufeinander chemisch einwirken, wie sich das aus der Leitfähigkeit schon ergeben hatte (**6**, 58).

Ferner teilt der Verf. einige Messungen über den Einfluss der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit solcher Gemenge mit und weist die interessante Thatsache nach, dass dieselben sehr kleine negative Temperaturkoeffizienten

haben. Die Verbindung von Mannit und Borsäure zerfällt also bei steigender Temperatur, und muss deshalb aus ihren Bestandteilen Wärmeentwicklung entstehen.

(Diese Flüssigkeiten, von denen einige zwischen 20 und 35° überhaupt keine Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur zeigen, lassen sich vielleicht zur Konstruktion von Widerständen verwenden; bisher machte der grosse Temperaturkoeffizient der Elektrolyte die Anwendung derselben zu diesem Zweck unpraktisch. Ref.) *W. O.*

---

50. **Zur kinetischen Theorie mehratomiger Gase** von F. Richarz (Verhandl. d. physikal. Ges. zu Berlin **10,** 73—79. 1891). Auf Grundlage der Arbeit von Boltzmann über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmolekeln und mit Hilfe des Clausiusschen Virialsatzes gelangt der Verf. unter der Annahme, dass die Atome mit einer Kraft aufeinander wirken, die der n-ten Potenz der Entfernung verkehrt proportional ist, einerseits zu der Beziehung

$$2(n-1) = 3(k-1)[2+(n-3)r],$$

wo k das Verhältnis der spezifischen Wärmen und r die Zahl der Atome in der Molekel ist. Daraus folgt n ungefähr gleich 6. Andererseits berechnet er auf gleicher Grundlage mit Hilfe der Dissociationswärme $n = 1{\cdot}2$ bis $1{\cdot}3$; beide Werte stehen also in starkem Widerspruch, und dieser lässt den Verf. ein Kraftgesetz von der Gestalt $f(r) = \frac{c^2}{r^n} + \frac{d}{r^v}$ vermuten.

Der Verf. führt trotzdem einige Rechnungen unter Annahme des Newtonschen Anziehungsgesetzes aus, um die Grösse der Konstante c^2 in der Gleichung $f(r) = \frac{c^2}{r^2}$ zu bestimmen und findet hierfür dieselbe Grössenordnung, wie sie sich ergiebt, wenn man die Atome in der Molekel durch elektrostatische Ladungen zusammengehalten denkt, deren Betrag durch das Faradaysche Gesetz bestimmt ist. Indessen sind die Teile der Molekeln, welche sich bei der Dissociation bilden, nie elektrisch geladen, sondern elektrische Ladung findet sich nur bei Ionen. Es scheint deshalb kaum statthaft, den Zusammenhalt der Atome in der Molekel auf elektrostatische Ladungen zurückzuführen. *W. O.*

---

51. **Über die Dichte einiger schwacher Sulfatlösungen** von J. G. Mac Gregor (Trans. Roy. Soc. Canada III. 1890. 19—37). Es wurden verschiedene Sulfate daraufhin geprüft, ob sie Lösungen zu geben imstande sind, deren Volum kleiner ist, als das des vorhandenen Wassers. Dies ist nicht der Fall bei K^2SO^4, $HKSO^4$, Na^2SO^4, $LiSO^4$, $(NH^4)^2SO^4$, $NaNH^4SO^4$, $Al^2(SO^4)^3$, $KAl(SO^4)^2$, $NH^4Al(SO^4)^2$, $BeSO^4$; wunderbarer Weise wird hier auch Baryumsulfat angeführt. Dagegen tritt die Erscheinung auf bei $MgSO^4{\cdot}7H^2O$, $ZnSO^4{\cdot}7H^2O$, $CoSO^4{\cdot}7H^2O$, $NiSO^4{\cdot}7H^2O$, $CuSO^4{\cdot}5H^2O$. *W. O.*

---

52. **Über die Verschiebung des Gleichgewichts** von P. Duhem (Separatabzug ohne Quellenangabe, 4., 9 S.). Der Verf. bestrebt sich, auf Grund eines Ausspruches von J. Moutier vom Jahre 1877 (Soc. phil. (7) **1,** 39), welcher folgendermassen lautet: „Wenn eine Umwandlung bei einem bestimmten Druck sich

vollzieht, so besteht eine einzige Temperatur, bei welcher sie umkehrbar ist; unterhalb dieser Temperatur erfolgt stets die mit Wärmeentwicklung, oberhalb die mit Wärmebindung verknüpfte Umwandlung" die Priorität des Satzes von der Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur, den man gewöhnlich van't Hoff zuschreibt, dem Genannten zuzuschreiben. Man wird ihm dabei nicht zu folgen brauchen.

Alsdann giebt der Verf. auf Grund der Theorie des thermodynamischen Potentials einen Beweis des Theorems, sowie eines analogen von Robin, welches die Beziehung zwischen Druck und Volum regelt.

Zum Schluss werden die allgemeineren Fassungen des Prinzipes durch Le Chatelier und Braun erwähnt. *W. O.*

---

53. **Die Änderungen der elektromotorischen Kraft von Zellen aus gewissen Metallen, Platin und Salpetersäure** von G. J. Burch und V. H. Veley (Phil. Trans. **182**, 319—339. 1891). Die elektromotorische Kraft von Kupfer, Salpetersäure, Platin ist unmittelbar nach der Zusammenstellung sehr klein, 0·054 *V*, und wächst bis etwa 0·55 *V* (in anderen Versuchen 0·85 *V*). Letzteres rührt von der allmählichen Bildung von salpetriger Säure her; verhindert man durch Zusatz von Harnstoff die Bildung der letzteren, so bleibt die elektromotorische Kraft lange Zeit auf dem niedrigen Wert. Die Wirkung ist um so deutlicher, je mehr Harnstoff zugesetzt wird.

Die Zeit zur Erreichung des Maximums (ohne Harnstoff) wächst mit zunehmender Verdünnung und mit abnehmender Temperatur. Ist von vornherein salpetrige Säure zugegen, so wird alsbald das Maximum erreicht.

Ganz ähnliche Ergebnisse sind mit Silber und Wismut gefunden worden.

(Die salpetrige Säure wirkt hier wie bei der Schwefelsäurefabrikation als ein „spezifischer Katalysator". Ref.) *W. O.*

---

54. **Über die Lösungen eines magnetischen Salzes** von P. Duhem (Ann. scientif. de l'École Norm. Sup. (3) **7**, 289—322. 1890). Der Verf. behandelt mittelst seiner Theorie des thermodynamischen Potentials den Einfluss des Magnetismus auf Lösungen magnetischer Stoffe und entwickelt die Formeln für die von Quincke früher benutzte Anordnung. *W. O.*

---

55. **Zur Frage der Mehr- oder Wenigerdrehung der Zuckerarten und des Aggregatzustandes frisch gelöster Körper** von R. Hammerschmidt (Ztschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1890, 939—959). Bei der Berechnung einiger von Tollens und Parcus ausgeführter Versuche über den Rückgang der Birotation des Milchzuckers findet der Verf., dass dieser Vorgang der Reaktionsgleichung erster Ordnung gemäss verläuft (was wohl schon früher von Urech gezeigt worden ist. Ref.). Gleiches gilt für eine Anzahl anderer Zuckerarten. Der Verf. erörtert die Ursachen dieser Erscheinungen und sucht sie wie üblich in einem Zerfall von Molekularkomplexen. (Doch hat Arrhenius gezeigt, dass beim Übergange aus Birotation in die einfache die Dextrose ein normales Molekulargewicht hat und nicht ändert. Ref.)

Schmilzt man krystallisierte Dextrose und löst das amorphe Produkt in Wasser auf, so erscheint sofort die halbe, dauernde Rotation.

Nach Ansicht des Ref. handelt es sich hier vermutlich um eine chemische Einwirkung des Wassers, wahrscheinlich den Übergang des Karbonyls $C=O$ in $C{<}^{OH}_{OH}$. Hierfür sprechen die Beobachtungen von Perkin über die langsame Änderung der magnetischen Drehung an wässerigen Lösungen von Acetaldehyd, wo ein solcher Vorgang sicher stattfindet. *W. O.*

---

56. **Über die Kontinuität zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustande und die allgemeine Theorie der Dämpfe** von P. Duhem (Trav. et Mém. des Fac. de Lille, I, Nr. 5, 105 S. 1891). Die Abhandlung enthält in der bekannten klaren und mathematisch eleganten Darstellung des Verfassers die genannten Theorien in möglichst präziser, die Voraussetzungen und Schlussweisen genau angebender Darstellung, und zwar in drei Teilen die Theorie der gesättigten Dämpfe, die Lehre von der Kontinuität der Zustände und die Theorie der adiabatischen Ausdehnung der Dämpfe. Ein Eingehen auf Einzelheiten verbietet sich leider. *W. O.*

---

57. **Über die elektromotorische Kraft der Gasketten** von G. Markovski (Wied. Ann. **44**, 457—472. 1891). In einer sehr sorgfältig hergestellten Grove-schen Gaskette, deren verdünnte Schwefelsäure im Vakuum ausgekocht war, ergab sich die elektromotorische Kraft $Pt_H \mid H^2SO^4 \mid Pt$ gleich 0·649 *V*, während die früheren Beobachter 0·8 bis 0·9 gefunden hatten. Es lag dies an der Anwesenheit von Sauerstoff an der anderen Elektrode. Ob freilich die Herstellung völlig sauerstofffreier Elektroden dem Verf. gelungen ist, kann nicht entschieden werden. Die Potentialdifferenz gegen sauerstoffhaltiges Platin wurde gleich 0·373 *V* gefunden, die Summe gleich der von früheren Beobachtern gefundenen Potentialdifferenz $Pt_H \mid H^2SO^4 \mid Pt_0 = 1{\cdot}02$ *V*. Die Dichte der Gase hatte keinen merklichen Einfluss, ebensowenig die Temperatur.

Wurde an die eine Elektrode Platinsulfatlösung gebracht, so ergab sich ohne Gas eine Potentialdifferenz von 0·226 *V*, die mit der Konzentration des Platinsulfats veränderlich war. Sauerstoff auf der Seite des Platinsalzes gab keine Wirkung, auf der anderen Seite bewirkte er eine Umkehr der Potentialdifferenz, die — 0·056 *V* wurde. Wasserstoff erhöhte auf der platinsalzfreien Seite die Potentialdifferenz, auf der Seite mit dem Platinsalz hob er die Wirkung desselben völlig auf. War Platinsalz in der ganzen Flüssigkeit vorhanden, so gab Wasserstoff 0·804, Sauerstoff 0·228; das Salz wirkte also, als wenn die Elektroden schwach sauerstoffhaltig geworden wären; bei zunehmender Konzentration nimmt diese Wirkung zu, doch war noch bei 0·6 Prozent Salz die Wirkung des freien Sauerstoffs nicht erreicht. Die Beobachtungen stimmen in grossen Zügen mit der Theorie von Warburg (würden aber die Annahme erheblicher Konzentration der freiwillig gebildeten Platinsalzlösung verlangen, welche wohl nicht ohne weiteres zuzulassen ist. R.).

Mit Kohleelektroden liess sich keine Gaskette herstellen, wohl aber liessen sie sich polarisieren. Die Polarisation fiel aber viel schneller ab, als bei Platin. *W. O.*

---

58. **Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie** von M. Planck. Vierte Abhandlung. Gesetze des elektrochemischen Gleichgewichts (Wied. Ann. **44**, 385—429. 1891). Unter Entropie versteht der Verf. nicht die auf Wärme

bezügliche Grösse $\frac{Q}{\vartheta}$ allein, sondern eine allgemeine Grösse, welche die Eigenschaft hat, bei allen nicht umkehrbaren Vorgängen zu wachsen. Darüber, ob es überhaupt nicht umkehrbare Vorgänge giebt, bei denen die Wärme **nicht** beteiligt ist, hat der Verf. keine besondere Erörterung angestellt. Für thermodynamische Veränderungen ist die Änderung der Entropie $Q\left(\frac{1}{\vartheta_2}-\frac{1}{\vartheta_1}\right)$, wo für mögliche Vorgänge $\vartheta_1 > \vartheta_2$, für umkehrbare $\vartheta_1 = \vartheta_2$ zu setzen ist. Daraus, dass beim Durchgange eines elektrischen Stromes durch eine Lötstelle infolge der Wärmeentwicklung die thermische Entropie sich um $\frac{Q}{\vartheta}$ vermehrt, folgt, dass die „elektrische Entropie" um ebenso weit abgenommen haben müsse, da der Vorgang als umkehrbar vorausgesetzt wird. Der Übertritt der Elektrizität aus einem Metall in ein anderes bedingt also eine Änderung der elektrischen Entropie.

Es wird nun ein Leitersystem mit der Gesamtentropie S betrachtet, das von einem Isolator mit der Entropie S' umgeben sei. Dann muss für den Gleichgewichtszustand gelten

$$\delta S + \delta S' \leqq 0.$$

Da der Isolator keine elektrische Entropie enthalten kann, so kann er nur thermische von der Form $\frac{Q}{\vartheta}$ enthalten, und es ist $\delta S' = \frac{Q}{\vartheta}$.

Die Energieänderung des Gebildes ist $\delta U = -Q - A$ (1), wo A die äussere Arbeit ist. Substituieren wir hieraus in die erste Gleichung, so erhalten wir $\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} \leqq 0$ oder, wenn wir von „passiven Hindernissen" absehen, $\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} = 0$ (2). Die Änderungen δU der Energie sind erstens die gewöhnlich betrachteten thermodynamischen, ferner die elektrostatischen von der Gestalt $\Sigma\varphi\delta\eta$ (3), wo φ die Potentialfunktion und η die Elektrizitätsmenge bedeutet. Ferner wird auf die Möglichkeit einer „elektromolekularen" Energie Rücksicht genommen. Sie wird von der Form sein $\Sigma u\eta$ (4), wo u von der Beschaffenheit des Stoffes abhängt, an dem sich die Elektrizitätsmenge η befindet. Für die elektrische Entropie wird eine ähnliche Form $\Sigma s\eta$ (5) angenommen, wo s eine andere Funktion der Beschaffenheit des Stoffes ist.

Da nur elektrische Vorgänge untersucht werden sollen, wird ϑ konstant gesetzt und (2) geht über in

$$\delta(U - \vartheta S) + A = 0 \qquad \text{(I)}$$

Im einfachsten Falle, wo in einem homogenen Leiter eine Elektrizitätsbewegung stattfinden soll, muss erstens, da er isoliert vorausgesetzt wird, $\Sigma\delta\eta = 0$ sein. In I beschränkt sich, da äussere Arbeit nicht stattfindet, die Energieänderung auf die der elektrostatischen Energie; es ist demnach $\Sigma\varphi\delta\eta = 0$, und da $\Sigma\delta\eta = 0$, folgt $\varphi =$ konst., d. h. das Potential muss, wie bekannt, überall gleich sein.

Wird durch die Grenzschicht zweier sich berührender Metalle die Elektrizitätsmenge δE geleitet, so besteht die Energieänderung aus der der elektrostatischen und der der elektromolekularen Energie. Es ist demnach $\delta U = (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E + (u_2 - u_1)\,\delta E$ und $\delta S = (s_2 - s_1)\,\delta E$. Somit ist $(\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E + (u_2 - u_1)\,\delta E + \vartheta\,(s_2 - s_1)\,\delta E = 0$ und die Potentialdifferenz beider Metalle

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \vartheta\,(s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) = (\vartheta s_1 - u_1) - (\vartheta s_2 - u_2).$$

Die Peltiersche Wärme π für die Einheit der Elektrizitätsmenge ist $\pi = (\varphi_1 + u_1) - (\varphi_2 + u_2)$, woraus auch $\frac{\pi}{\vartheta} = s_1 - s_2$ folgt. Nach der Edlundschen Theorie ist π ein Mass der Potentialdifferenz, also $u_2 - u_1 = 0$, d. h. es giebt hier keine elektromolekulare Energie. Nach Faraday könnte man annehmen, dass $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$, dann wäre die Peltierwärme gleich dem Unterschied der elektromolekularen Energien. Unter der Annahme, dass im Inneren eines ungleich erwärmten Leiters keine elektromotorischen Kräfte auftreten, erhält man eine dritte, vom Verf. aufgestellte Theorie, welche die elektromolekulare Energie zu berechnen gestattet.

Bei elektrolytischen Leitern ohne Elektroden ändert sich die elektromolekulare Energie nicht, es ist also nur die elektrostatische Energie zu berücksichtigen. Die Energie einer Lösung ist nach den früheren Entwicklungen des Verf. $Nu + N'u' + N''u'' + \cdots$, wo N die Zahl der Molekeln des Lösungsmittels, $N', N'', \cdots$ die der gelösten Stoffe, $u, u', u'', \cdots$ bestimmte Konstanten bezeichnet. Die Entropie ist $N(s - \log C) + N'(s' - \log C') + N''(s'' - \log C'') + \cdots$ wo $C = \frac{N}{N + N' + N'' + \cdots}$ und $s, s', \cdots$ wieder Konstanten sind. Dies ergiebt auf 1 angewandt, wobei $\delta N = 0$ und dx die Dicke der betrachteten Schicht ist.

$$0 = (\varphi_2 - \varphi_1)\,\delta E + \int_{x_1}^{x_2} dx \left\{ (f' + \vartheta \log C')\,\delta n' + (f'' + \vartheta \log C')\,\delta n'' + \cdots \right\}$$
$$+ (f' + \vartheta \log C_1')\,\delta N_1' + (f'' + \vartheta \log C_1'')\,\delta N_1'' + \cdots$$
$$+ (f' + \vartheta \log C_2')\,\delta N_2' + (f'' + \vartheta \log C_2'')\,\delta N_2'' + \cdots$$

Hier ist $n, n', n'' \ldots$ die Zahl der in der Schicht dx befindlichen Molekeln und die Indices $_1$ und $_2$ beziehen sich auf die Grenzen der betrachteten Masse; f ist $= u - \vartheta s$, der freien Energie.

Berechnet man die mit dem Stromdurchgang verknüpfte Änderung der Molekelzahlen n, so ergiebt sich, wenn $v', v'' \ldots$ die Ionengeschwindigkeiten sind, nach einigen Umformungen

$$-\frac{d\varphi}{dx} = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \cdots}{\mathfrak{a}' C' v' + \mathfrak{a}'' C'' v'' + \cdots}$$

wo ε die elektrochemische Elektrizitätseinheit und $\mathfrak{a}'$ die Wertigkeit des Ions ist. Der Ausdruck ist mit dem von Nernst (4, 129) abgeleiteten identisch. Der Verf. betont aber selbst, dass die Betrachtung des osmotischen Druckes weiter führe, als die hier eingehaltene allgemeine Betrachtung, weil jene über die Bewegungsvorgänge Auskunft gebe.

Ebenso ergeben sich aus der Betrachtung der umkehrbaren Elektroden dieselben Gleichungen, welche Nernst aus dem Begriff der „Lösungstension" abgeleitet hatte, so dass die Betrachtungen des Verf. auf einigen Umwegen nirgend weiter führen, als die unmittelbaren Entwickelungen von Nernst.

Schliesslich geht der Verf. auf die Betrachtung der vollkommen polarisierbaren Elektroden ein, die ihn wesentlich auf die bekannten Gleichungen von Helmholtz und Lippmann für polarisierte Quecksilberflächen führen, nur dass seine Gleichungen ein von der elektromolekularen Energie abhängiges Glied mehr enthalten, welches bei Lippmann fehlt, während es bei Helmholtz vorhanden

ist; andererseits ist Helmholtz' Theorie mehr spezialisiert, als die des Verf. Auch mit der Theorie von Warburg finden sich Analogien. Im Widerspruch steht des Verf. Theorie mit keiner der genannten, wohl aber ist zwischen den Anschauungen von Helmholtz und Warburg eine Entscheidung möglich, indem die an der Grenzfläche angehäuften Elektrizitätsmengen nach beiden Theorien von ganz verschiedener Grössenordnung erscheinen. Der Verf. vermeidet absichtlich, auf diese Entscheidung in der vorliegenden Abhandlung einzugehen.

W. O.

---

59. Über das Verhalten doppeltbrechender Gelatineplatten gegen Magnetismus und Elektrizität von H. Ambronn (Ber. sächs. Ges. d. Wiss. 1891, Aug.). Derartige Platten orientieren sich im magnetischen und elektrischen Felde derart, dass die optischen Axen im ersten Falle zu den Kraftlinien senkrecht, im zweiten zu ihnen parallel sich einstellen. Auch erfolgt das Fortkriechen der elektrischen Ladungen auf solchen Platten in Ellipsen; sie verhalten sich sonach den anisotropen Krystallen sehr ähnlich.

W. O.

---

60. Über die kolloidalen Sulfide des Goldes von E. A. Schneider (Ber. **24**, 2241—2247. 1891). Die Lösung, welche frisch gefälltes Aurosulfid in Wasser beim Auswaschen giebt, ist kolloidal und dialysiert nicht durch Pergamentpapier; beim Gefrieren und Auftauen scheidet es sich aus. Mit kolloidem Eisenoxyd reagiert die Lösung nicht, beide Stoffe sind also nicht im eigentlichen Sinne gelöst, sondern wohl nur suspendiert (**8**, 278). Golddisulfid, Au^2S^2, erhält man in kolloidaler Lösung, wenn man es mit Cyankaliumlösung kocht und den Rückstand auswäscht, worauf er sich bald löst. Der Verf. weist auf eine Anzahl Beispiele hin, nach denen unter ähnlichen Bedingungen kolloidale Lösungen entstehen.

Durch Druck bis zu 1700 Atm. werden kolloide Lösungen nicht verändert.

W. O.

---

61. Bemerkungen gegen einige gegen die Hypothese der elektrolytischen Dissociation erhobene Einwände von S. Arrhenius (Ber. **24**, 2255—2264. 1891). Einige von J. Traube, Sp. Pickering und Fitzgerald erhobene Einwendungen erfahren eine sachgemässe Kritik. Insbesondere wird gezeigt, dass die von ersterem als Unterstützung seiner Behauptungen angeführten Versuche Pickerings das Gegenteil beweisen.

W. O.

---

62. Über das verhältnismässige Volum wässeriger Lösungen von Hydroxyden und des enthaltenen Wassers von Mac Gregor (Trans. Nova Scot. Inst. **7**, 368—376. 1889—90). Wenn Natriumhydroxyd zu Wasser gefügt wird, so ist bei verdünnten Lösungen das Volum kleiner, als das des vorhandenen Wassers, am kleinsten bei einem Gehalt von 4·26% $NaOH$ nach den Zahlen von Thomsen. Bei Kali ist dies nicht der Fall, indem die Kontraktion nicht das Volum des zugefügten Kaliumhydroxyds erreicht. Lithiumhydroxid verhält sich ähnlich dem Natriumhydroxyd, ebenso Baryumhydroxyd.

W. O.

---

63. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verdampfung der Flüssigkeiten unterhalb ihrer Siedetemperatur von P. de Heen (Bull. Ac. Belg. (3) **21**, 798—810. 1891). Im Anschluss an seine früheren Versuche (**8**, 691) unter-

sucht der Verf. die Verdampfung in einem ruhenden Gase. Es wird zunächst festgestellt, dass die Geschwindigkeit mit abnehmendem Druck des Gases zunimmt. Als aber die Einrichtungen so getroffen wurden, dass die Ausbildung einer stagnierenden Wasserdampfschicht möglichst gehindert wurde, sank dieser Unterschied auf viel kleinere Werte. In anderen Gasen — Leuchtgas und Wasserstoff — wird die Geschwindigkeit im Verhältnis 1:1·4, resp. 1:2·24 grösser; der Verf. führt dies auf die grössere innere Reibung dieser Gase zurück.

Der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Verdampfung entspricht wesentlich seinem Einfluss auf den Dampfdruck. *W. O.*

---

64. Über die Geschwindigkeit der Bildung der zusammengesetzten Äther von N. Menschutkin (Bull. Ac. Belg. (3) **21,** 559—587. 1891). Es wurden äquimolekulare Mengen von Essigsäureanhydrid und Alkohol zusammengebracht, wobei die Reaktion zu Ende geht und zweiter Ordnung ist. Die Konstanten sind, wenn die für Methylalkohol = 100 gesetzt wird, folgende

Alkohol	Konstante	Alkohol	Konstante
Methyl-	100	Methyläthylkarbinol	11·0
Äthyl-	48·4	Methylhexylkarbinol	8·1
Propyl-	42·9	Methylallylkarbinol	5·7
Normalbutyl-	41·6	Diphenylkarbinol	2·3
Isobutyl-	35·9	Dibenzylkarbinol	0·96
Normalheptyl-	35·1	Trimethylkarbinol	0·8
Normaloktyl-	33·7	Äthylenchlorhydrin	10·1
Tetradecyl	26·0	Dichloräthyl-	2·3
Hexadecyl-	24·0	Glycerin-β-Dichlorhydrin	4·5
Oktadecyl-	21·9	Dichlorisopropyl-	0·3
Melissyl-	15·5	Cyanmethyl-	41·2
Allyl-	25·9	Cyanäthyl-	8·0
α-Methylallyl-	23·9	Cyanisopropyl-	2·7
Propargyl-	17·9	Glykol-Monoacetin	11·9
Benzyl-	25·0	Glykolsäureester	23·5
Isopropyl-	13·2	Milchsäureester	5·0

Die aus diesen Zahlen zu ziehenden Schlussfolgerungen sind weiterhin im einzelnen dargelegt. Im allgemeinen zeigt sich eine Übereinstimmung der Einflüsse der Substituenten mit denen auf die Affinitätsgrösse der Säuren. *W. O.*

---

65. Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene einiger Säuren und Salzlösungen von R. Wachsmuth (Wied. Ann. **44,** 377—382. 1891). Die molekularen Drehungen, bezogen auf Wasser gleich eins, wurden gefunden:

	SO^4	Cl^2	$(NO^3)^2$	$(C^2H^3O^2)^2$
Co	0·025	5·922	— 0·333	4·680
Ni	4·226	11·057	4·689	8·374
Mn	1·944	7·304	1·921	5·478
H^2	2·132	7·477	1·892	5·307

Es ergiebt sich, wie schon Jahn fand, die Drehung als eine wesentlich additive Eigenschaft. Bei der grossen Konzentration der angewandten Lösungen (10 bis

35%; Schwefelsäure und Essigsäure waren fast wasserfrei) lässt sich eine genauere Übereinstimmung nicht erwarten. Der Vergleich zwischen den Salzen und den freien Säuren ist unter den vorhandenen Umständen nicht zulässig. *W. O.*

66. **Über den Angriff von Glas durch Wasser und eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben** von E. Pfeiffer (Wied. Ann. **44,** 239—264. 1891). Die Abhandlung enthält sehr umständlich beschriebene Versuche, aus denen hervorgeht, dass der Angriff des Glases (es wurde nur eine Sorte untersucht) durch Wasser mit steigender Temperatur schnell zunimmt und im Laufe der Zeit langsam kleiner wird. Beide Thatsachen sind nicht neu. *W. O.*

67. **Über Messungen der Dielektrizitätskonstanten der Dämpfe und über die Mosotti-Clausiussche Theorie der Dielektrika** von P. Lebedew (Wied. Ann. **44,** 288—310. 1891). Der Verf. hat mittelst einer in der Abhandlung nachzusehenden doppelten Kondensatoranordnung die fraglichen Grössen bestimmt und die Ergebnisse dazu benutzt, um die Annahme zu prüfen, dass die Dielektrika aus leitenden, in einem nichtleitenden Mittel eingebetteten Molekeln bestehen. Ist dies der Fall, so lässt sich aus der Dielektrizitätskonstante der von den leitenden Molekeln erfüllte Anteil des Raumes berechnen. Andererseits ist diese Grösse aus der Theorie von van der Waals zu berechnen, indem sie $= \frac{b}{4}$ ist.

Ein Vergleich der beiderseits erhaltenen Zahlen ergab, dass diese der Grössenordnung nach übereinstimmen, doch sind die Abweichungen unter Umständen bedeutend. Beim Alkohol, welcher den grössten Unterschied zeigt, verhalten sich beide Zahlen wie 1 : 3. *W. O.*

68. **Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in einigen festen Isolatoren** von L. Arons und H. Rubens (Wied. Ann. **44,** 206—213. 1891). Die Messungen des Verf. führen zu einer recht guten Übereinstimmung der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante mit dem Brechungskoeffizienten für elektrische Wellen von 6 m Länge. *W. O.*

69. **Über die scheinbare Veränderlichkeit des elektrochemischen Äquivalents des Kupfers** von I. Vanni (Wied. Ann. **44,** 214—221. 1891). Die Erscheinung, dass die im Kupfervoltameter abgeschiedene Metallmenge häufig kleiner ist, als der Elektrizitätsmenge entspricht, führt der Verf. experimentell darauf zurück, dass Kupfer sich in schwach sauren Flüssigkeiten merklich auflöst, und bestimmt die Umstände, unter welchen dieser Fehler verschwindet. *W. O.*

70. **Die neuen Theorien der Lösung** von J. Walker (Phil. Mag. (6) **32,** 355—365. 1891). Der Verf. konstatiert, dass während die Theorien von van't Hoff und Arrhenius auf dem Kontinent ohne erheblichen Widerspruch angenommen worden seien und sich wachsender Gunst und Verbreitung erfreuen, in England passiver wie aktiver Widerstand sich gegen dieselben geltend mache. Er erörtert sodann die Einwände, welche insbesondere von Pickering gemacht worden sind, und widerlegt dieselben in klarer Weise. Insbesondere weist er auf die merkwürdige Erscheinung hin, dass von den Gegnern die Chemiker physikalische und die Physiker chemische Einwendungen machen, und betont, dass wenn O. Lodge die Dissociationstheorie vom physikalischen Standpunkt für befriedigend halte, der Vorwurf, dass sie das Gesetz der Erhaltung der Energie verletze, schwerlich begründet sein dürfe.

Da weitere Einzelheiten über diese Einwände, wenn überhaupt, so nur für englische Leser von Interesse sind, so mag im übrigen auf dieselben verwiesen werden. *W. O.*

71. **Bemerkungen über allotropisches Silber** von Carey Lea (Phil. Mag. (6) **32**, 337—342. 1891). Eine Lösung von 40 g Natron, 40 g braunem oder gelbem (nicht weissem) Dextrin in 2 l Wasser wird mit 28 g Silbernitrat (gelöst) in kleinen Mengen versetzt, so dass die Operation einige Stunden dauert. Man erhält eine Flüssigkeit, welche im reflektierten Licht grün, im durchgelassenen dunkelrot ist. Giesst man 100 cbcm dieser Lösung in 100 cbcm Wasser, welches von 3 bis 7·5 cbcm Schwefelsäure enthält, so erhält man dunkelrote Niederschläge, welche alle Farben von blau durch grün in gelb nach dem Auftrocknen zeigen; noch mehr Schwefelsäure giebt kupferrote Schichten. Gleichzeitig nimmt der Glanz der Schichten ab.

Umgekehrt geben Gemenge von Eisensulfat und Seignettesalz für gewöhnlich gelbes Silber, bei Zufügung von Alkali aber blaues.

Unter dem Einflusse des Lichtes geht blaues Silber in gelbes über. In den Zwischenzuständen wird es auffallender Weise empfindlicher für umwandelnde Reagentien.

Die Bildung des löslichen Silbers scheint dem Verf. davon abhängig zu sein, dass die Reduktion indirekt, durch eine niedrigere Oxydationsstufe des Silbers, erfolgt. *W. O.*

Bücherschau.

Krystallsysteme und Krystallstruktur von Dr. Arthur Schönflies. XII und 638 S. Leipzig, B. G. Teubner 1891. Preis: ℳ 12.—.

Der ausführliche Bericht, welchen der Verf. in dem vorliegenden Hefte der Zeitschr. von dem Inhalte seines Buches gegeben hat, enthebt mich der Aufgabe, an dieser Stelle das Gleiche zu thun. Doch möchte ich nicht versäumen, nochmals ausdrücklich auf dieses Werk hinzuweisen, welches, indem es den geometrischen Teil des Problems der möglichen Krystallformen und ihrer Ableitung aus räumlichen Punktgebilden zu einem gewissen Abschluss bringt, eine sichere und bequem benutzbare Grundlage für die Lösung der viel schwierigeren physikalisch-chemischen Aufgabe liefert, den Zusammenhang zwischen chemischer Natur und Krystallgestalt zu ermitteln. Von diesem Gesichtspunkte aus ist das Werk für die Leser der Zeitschrift von besonderem Interesse.

Für diesen und einen weiteren Leserkreis wird auch die Mitteilung von besonderem Werte sein, dass die Darstellung sich überall in glücklichster Weise an die unmittelbare Anschauung wendet, und dass trotz der Anwendung mancher der neueren Entwicklungsperiode der Mathematik angehöriger Begriffe das Buch den Charakter eines lesbaren sich überall gewahrt hat. Wir besitzen in der That nicht viele Werke, in denen, wie im vorliegenden, der Verfasser seine mathematischen Kenntnisse mit solchem Geschicke dazu angewendet hat, dem fernerstehenden Leser das Verständnis zu erleichtern, statt ihn, wie leider so oft üblich, zu verblüffen, und ich kann nicht umhin, den lebhaften Wunsch auszudrücken, dass dies treffliche Beispiel in anderen Gebieten der mathematischen Physik möglichst umfassende Nachahmung finden möge. *W. O.*

Naturwissenschaftliche Preisaufgabe

ausgeschrieben von der Stiftung Schnyder von Wartensee für Wissenschaft und Kunst in Zürich.

Die Stiftung Schnyder von Wartensee schreibt für das Jahr 1894 hiermit nachfolgende Preisausgabe aus dem Gebiete der Naturwissenschaften aus:

„Da die Zahlen, welche die Atomwärmen der Elemente darstellen, noch recht beträchtliche Abweichungen zeigen, so sind die von Herrn Prof. H. F. Weber für Bor, Silicium und Kohle ausgeführten Untersuchungen über die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Temperatur auf einige weitere, möglichst rein darzustellende Elemente auszudehnen, sowie auf Verbindungen, beziehungsweise Legierungen von solchen. Überdies sollen die Dichten und die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der untersuchten Substanzen sorgfältigst ermittelt werden."

Dabei gelten folgende Bestimmungen:

Art. 1. Die einzureichenden Konkurrenz-Arbeiten von Bewerbern um den Preis sind in deutscher, französischer oder englischer Sprache abzufassen und spätestens am 30. September 1894 an die im Artikel 6 unten bezeichnete Stelle einzusenden.

Art. 2. Die Beurteilung derselben wird einem Preisgerichte übertragen, welches aus nachbenannten Herren besteht:

Herr Professor Dr. **Pernet** in Zürich,
" " Dr. **A. Kautsch** in Zürich,
" " Dr. **E. Dorn** in Halle a. d. Saale,
" " Dr. **J. Wislicenus** in Leipzig und
Herr Prof. **E. Schär** in Zürich als Mitglied der ausschreibenden Kommission.

Art. 3. Dem Preisgerichte steht die Befugnis zu, einen Hauptpreis von 2000 Franken und ausserdem Nahepreise zu verleihen, für welche es über einen nach seinem Befinden zu verteilenden Gesamtbetrag von 1000 Franken verfügen kann.

Art. 4. Eine mit dem Hauptpreise bedachte Arbeit wird Eigentum der Stiftung Schnyder von Wartensee, die sich mit dem Verfasser über die Veröffentlichung der Preisschrift verständigen wird.

Art. 5. Jeder Verfasser einer einzureichenden Arbeit hat dieselbe auf dem Titel mit einem Motto zu versehen und seinen Namen in einem versiegelten Zettel beizulegen, welcher auf seiner Aussenseite das nämliche Motto trägt.

Art. 6. Die Arbeiten sind innerhalb der in Artikel 1 bezeichneten Frist unter folgender Adresse zu Händen des Preisgerichtes an die Stiftung einzusenden:

„An das Präsidium des Konventes der Stadtbibliothek
in Zürich
(betreffend Preisaufgabe der Stiftung von Schnyder von Wartensee
für das Jahr 1894.)"

Zürich, den 31. Dezember 1891.

Im Auftrage des Konventes der Stadtbibliothek Zürich:
Die Kommission für die Stiftung von Schnyder von Wartensee.

Thermochemie des Hydrazins, nebst einer Bemerkung über die Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen.

Von

Robert Bach.

(Mit 1 Textfigur.)

Thermochemie des Hydrazins.

An das physikalisch-chemische Universitätslaboratorium zu Leipzig waren von Herrn Professor Curtius in Kiel mehrere der von diesem entdeckten Verbindungen[1]): einige Hydrazinsalze, Hydrazinhydrat und etwas Stickstoffammonium eingesandt worden. Es sollten einige physikalische Konstanten dieser interessanten Körper bestimmt werden. Auf Veranlassung des Herrn Professor Ostwald unternahm es der Verfasser der vorliegenden Abhandlung, die Untersuchung auszuführen.

Im ganzen standen zur Verfügung:

6 g reines Hydrazinhydrat, $N_2H_5 . OH$,
50 g Hydrazinbisulfat, $N_2H_5 . HSO_4$,
ca. 5 g Hydrazinchlorhydrat, $N_2H_5 . Cl$,
15 g Hydrazinbichlorhydrat, $N_2H_5 . Cl . HCl$,
2 g Stickstoffammonium, $NH_3 . N_3H$.

In erster Linie handelte es sich darum, die thermochemischen Eigenschaften der genannten Verbindungen festzustellen. Zu diesem Zweck bediente sich der Verfasser einer Versuchsanordnung, die ähnlich war der von J. Thomsen[2]) angegebenen.

Zunächst wurde die Lösungswärme der 5 Körper bestimmt.

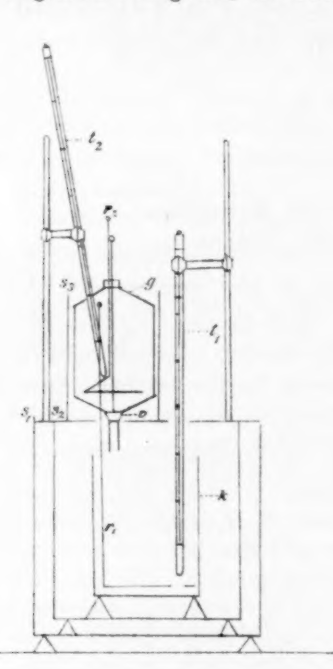
Als Kalorimeter diente für die ersten Versuche ein Becherglas, dessen oberer Rand abgesprengt war, für die späteren ein dünnwandiger Becher aus reinem Silber von 450 ccm Inhalt und 61·27 g Gewicht (s. Fig. S. 242). Der Rührer (r_1) bestand aus Silberdraht und wog 6·66 g.

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. **39**, 27; Ber. XXIII. 740a; 3023b.

[2]) Thermochemische Untersuchungen **1**, Taf. 1.

Zuerst war, um den Rührer wirksamer zu machen, eine Glimmerplatte daran befestigt. Diese wurde später durch eine silberne Platte von 4·28 g Gewicht ersetzt. Der Wasserwert des Kalorimeters und des Rührers wurde in der Weise berücksichtigt, dass deren Gewicht mit der spezifischen Wärme des Silbers multipliziert und die erhaltene Zahl zu dem Gewicht des Kalorimeterwassers hinzugezählt wurde. Das Kalorimetergefäss stand auf Korkstützen und war von zwei als Schirme dienenden Blechgefässen umgeben, die ebenfalls auf Korkstützen standen. Das benutzte Thermometer war ein äusserst empfindliches Beckmannsches Thermometer, das sonst zur Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen verwendet wird. Diese Thermometer tragen bekanntlich willkürliche Skala und sind direkt in $^1/_{100}$ Grade geteilt. Da die Ablesungen mit einer Lupe gemacht wurden, so konnten noch $^1/_{1000}$ Grade geschätzt werden. Das Volumen des in die Flüssigkeit hineinragenden Teiles des Thermometers war durch Eintauchen in eine mit Wasser gefüllte Bürette ermittelt worden. Es liess sich dann das Gewicht des eintauchenden Teiles sowie sein Wasserwert berechnen. Das Thermometer war 1·5 g Wasser äquivalent. Das ganze System nahm, weil der Wasserwert sehr gering war, die Endtemperatur sehr rasch an, und das Quecksilber blieb mehrere Minuten auf demselben Punkte stehen, so dass einfach der oberste oder unterste Einstellpunkt des Quecksilberfadens abgelesen werden konnte. Eine Korrektur der Endtemperatur wegen der unvollständigen Durchwärmung des Kalorimetergefässes war nicht nötig.



Die Versuche wurden in einem Kellerraum angestellt, dessen Temperatur im Laufe eines Tages nur geringen Schwankungen unterworfen war. Die Versuchstemperaturen (in den folgenden Tabellen mit T bezeichnet) sind bei jedem Versuche besonders angegeben. Sie liegen

meistens nahe bei 18°. Jedoch war es nicht möglich, in allen Fällen bei der gewünschten Temperatur zu arbeiten, da die Temperatur des Arbeitsraumes nicht beliebig reguliert werden konnte.

Die Berechnung der Lösungswärme (Q) in grossen Kalorien ($1\,K =$ 1° Erwärmung auf 100 g Wasser) geschieht in folgender Weise:

Wenn Δ die abgelesene Temperaturdifferenz ist, W das Gewicht des Kalorimeterwassers in Grammen, W' die Summe der Wasserwerte für Gefäss, Rührer und Thermometer, p das Gewicht der aufgelösten Substanz in Grammen, m das Molekulargewicht derselben, so gilt die Gleichung:

$$Q = m \,.\, \Delta \cdot \frac{W + W'}{p} \cdot \frac{1}{100}.$$

Es folgen die einzelnen Bestimmungen:

Lösungswärme des Hydrazinhydrates.

Die Bestimmung wurde im Glaskalorimeter ausgeführt, alle folgenden Lösungswärmebestimmungen im Silberkalorimeter. Die verwendeten 3 g Hydrazinhydrat waren in eine Glasröhre eingeschmolzen. Um zu verhindern, dass die Substanz während des Versuches aus der Luft Kohlensäure anziehe, wurde die Röhre nach dem Öffnen in ein verschlossenes Kölbchen gebracht. Dieses wurde gewogen. Dann wurde die Röhre herausgenommen, der Inhalt in das Kalorimeter geschüttet und die Röhre wieder in das Kölbchen übergeführt. Durch Wägung des Kölbchens ergab sich dann die Menge Hydrazinhydrat, die im Kalorimeterwasser aufgelöst worden war. Die Daten des Versuches sind folgende:

$N_2H_5.OH$; $m = 50{\cdot}1$.

p	W	W'	T der Luft	T des Wassers
2·7790 g	210 g	9·5 g	18·45°	18·70°

t_1	t_2	Δ	Q
1·240°	1·725°	+ 0·485°	+ 19·19 K

$N_2H_5\,OH + Aq = N_2H_5.OH\,Aq + 19{\cdot}19\,K.$

Lösungswärme des Hydrazinbisulfates.

Das Salz ist in Wasser ziemlich schwer löslich, doch konnte es, wenn es fein gepulvert und das Pulver durch Leinwand gebeutelt worden war, rasch genug in Lösung gebracht werden, so dass eine Bestimmung der Lösungswärme möglich war.

$N_2H_5HSO_4$; $m = 130{\cdot}2$.

	p	W	W'	T der Luft	T des Wassers
1.	3·542 g	225 g	5·3 g	18·7°	18·2°
2.	2·699 g	225 g	5·3 g	18·9°	18·5°

	t_1	t_2	Δ	Q	Mittel
1.	2·900°	1·892°	— 1·008°	— 85·28	— 85·27
2.	3·219°	2·451°	— 0·768°	— 85·26	

$N_2H_5HSO_4 + Aq = N_2H_5.HSO_4Aq - 85{\cdot}27\ K$.

Lösungswärme des Hydrazinchlorhydrates und des Bichlorhydrates.

Die Substanzen sind sehr leicht in Wasser löslich, so dass dem Versuche keine Schwierigkeiten entgegenstanden.

$N_2H_5.Cl$; $m = 68{\cdot}55$.

	p	W	W'	T der Luft	T des Wassers
1.	1·6941 g	225 g	5·54 g	16·1°	15·9°
2.	2·1075 g	225 g	5·54 g	16·7°	16·1°

	t_1	t_2	Δ	Q	Mittel
1.	2·941°	2·355 g	— 0·586°	— 54·67 K	— 54·40
2.	3·081°	2·359 g	— 0·722°	— 54·14 K	

$N_2H_5.Cl + Aq = N_2H_5.ClAq - 54{\cdot}40\ K$.

$N_2H_5.Cl\,HCl$; $m = 105$.

	p	W	W'	T der Luft	T des Wassers
1.	5·4921 g	225 g	5·3 g	19·2°	18·8°
2.	2·3545 g	225 g	5·3 g	18·1°	18·1°

	t_1	t_2	Δ	Q	Mittel
1.	3·521°	2·110°	— 1·411°	— 62·13 K	— 62·01 K
2.	3·852°	3·250°	— 0·602°	— 61·90 K	

$N_2H_5.Cl.HCl + Aq = N_2H_5.Cl.HCl\,Aq - 62{\cdot}01\ K$.

Lösungswärme des Stickstoffammoniums.

$NH_3.N_3H$; $m = 60{\cdot}18$.

p	W	W'	T der Luft	T des Wassers
1·6481 g	225 g	5·54 g	17·05°	17·2°

t_1	t_2	Δ	Q
3·854°	3·054°	— 0·800°	— 67·34 K

$NH_3.N_3H + Aq = NH_3.N_3HAq - 67{\cdot}34\ K$.

Messungen der Neutralisationswärme des Hydrazins sowie der Stickstoffwasserstoffsäure.

Zur Bestimmung der Neutralisationswärme diente das vorhin beschriebene Silberkalorimeter (*K*). Es handelte sich hier darum, zwei Flüssigkeiten zu vermischen. Deshalb musste noch ein besonderes Einlaufgefäss angebracht werden. Es war das ein Glasgefäss (*g*), unten mit einer Ausflussröhre versehen, die durch ein Kegelventil (*v*) verschlossen wurde. Aussen war das Einlaufgefäss mit einem Blechschirm (s_3) umgeben. Im Gefässe befanden sich ein Rührer, sowie ein zweites Beckmannsches Thermometer. Da die Quecksilberfäden der Thermometer oft länger oder kürzer gemacht werden mussten, je nachdem es die Versuchstemperatur oder die Bequemlichkeit der Ablesung erforderte, da ferner die Thermometer auch von selbst leicht ihre Einstellung ändern, so musste der Gangunterschied der beiden Thermometer im oberen und unteren Gefässe vor jedem Versuche besonders bestimmt werden.

Zur Ausführung des Versuches wurde die eine Flüssigkeit in das Kalorimeter gebracht, die andere in das Einlaufgefäss. Es wurde dann so lange gewartet, bis die Temperatur beider Flüssigkeiten sich im Laufe von fünf Minuten nicht mehr als um 0·002° änderte, so dass während der kurzen Dauer des Versuches die Änderung als unmerklich betrachtet werden konnte. Nachdem dann das Ventil geöffnet worden war und die Flüssigkeiten sich gemischt hatten, wurde unter fortwährendem Rühren die Temperaturerhöhung abgelesen. Das Resultat musste noch korrigiert werden entsprechend der Temperaturverschiedenheit, die die Lösungen vor dem Versuche gezeigt hatten.

Es folgt eine Beschreibung der einzelnen Versuche:

In den gegebenen Tabellen bedeutet p die Gewichtsmenge der im Wasser des Kalorimeters aufgelösten Hydrazinverbindung. W ist das Gewicht des bei dem Versuche in Betracht kommenden Wassers in Grammen. W' bedeutet die Summe der zu berücksichtigenden Wasserwerte, T ist die Temperatur der Lösung im Kalorimetergefässe vor dem Versuche. Δ ist die korrigierte Temperaturdifferenz, Q die entwickelte Wärmemenge in grossen Kalorien.

Die Berechnung geschieht dann nach der Gleichung:

$$Q = \Delta(W + W') \cdot \frac{m}{p} \cdot \frac{1}{100}.$$

I.

Hydrazinbisulfatlösung wurde in dem eben beschriebenen Apparate mit Barytwasser zersetzt:

	p	W	W'	T	Δ	Q
1.	5·476 g	450 g	5·54 g	17·6°	2·367°	256·38
2.	5·476 g	450 g	5·54 g	17·5°	2·364°	256·06
3.	5·476 g	450 g	5·54 g	17·5°	2·353°	254·86
					Mittel:	255·76

Es beträgt somit die Füllungswärme von Hydrazinsulfat mit Barytwasser rund 256 *K*. Wird nun Schwefelsäure mit Barytwasser zersetzt, so werden nach Thomsen 369 *K* entwickelt. Es gelten also folgende Reaktionsgleichungen:

$$H_2SO_4Aq + Ba(OH)_2Aq = BaSO_4 + Aq + 369\,K$$
$$N_2H_5.HSO_4Aq + Ba(OH)_2Aq = BaSO_4 + N_2H_5.OHAq + Aq + 256\,K.$$

Durch Subtraktion der zweiten Gleichung von der ersten folgt:

$$H_2SO_4Aq - N_2H_5.HSO_4Aq = -N_2H_5.OHAq + 113\,K \text{ oder}$$
$$H_2SO_4Aq + N_2H_5.OHAq = N_2H_5.NSO_4Aq + 113\,K,$$

d. h. wenn ein Äquivalent Hydrazinhydrat mit zwei Äquivalenten Schwefelsäure versetzt wird, so bildet sich Hydrazinbisulfat und es werden 113 *K* entwickelt.

II.

Hydrazinbisulfatlösung wurde durch Chlorbaryumlösung zersetzt:

	p	W	W'	T	Δ	Q
1.	4·9561 g	450 g	5·54 g	16·6°	0·623°	74·55
2.	4·9561 g	450 g	5·54 g	16·7°	0·627°	75·04
					Mittel:	74·79

Da bei der Fällung von Schwefelsäure durch Chlorbaryum 92 *K* entwickelt werden, so gelten folgende Reaktionsgleichungen:

$$H_2SO_4Aq + BaCl_2Aq = BaSO_4 + 2HClAq + 92\,K$$
$$N_2H_5.HSO_4Aq + BaCl_2Aq = BaSO_4 + N_2H_5Cl.HClAq + 75\,K$$

$$N_2H_5.HSO_4Aq + 2HClAq = N_2H_5.ClHClAq + H_2SO_4Aq - 17\,K.$$

Wenn also ein Molekül Hydrazinbisulfat sich mit zwei Molekülen Salzsäure zu Hydrazinbichlorhydrat und Schwefelsäure umsetzt, so beträgt die Wärmetönung — 17 *K*. Da nun vorhin die Neutralisationswärme von Hydrazinhydrat mit Schwefelsäure zu 113 *K* gefunden worden ist, so beträgt die mit zwei Molekülen Salzsäure nur 96 *K*.

$$N_2H_5.OHAq + 2HClAq = N_2H_5.Cl.HClAq + 96\,K.$$

III.

Ein Äquivalent Hydrazinhydrat wurde mit zwei Äquivalenten Schwefelsäure zusammengebracht;

	p	W	W'	T	Δ	Q
1.	1·0486 g	450 g	5·54 g	17·6°	0·516°	112·91
2.	0·9324 g	450 g	5·54 g	17.6°	0·464°	113·56
					Mittel:	112·94

$$N_2H_5.OH\,Aq + H_2SO_4\,Aq = N_2H_5.HSO_4\,Aq + 113\,K.$$

Der Wert von 113 K stimmt mit dem vorher auf indirektem Wege ermittelten überein.

IV.

Die Neutralisationswärme von einem Äquivalent Hydrazinhydrat mit einem Äquivalente Schwefelsäure wurde bestimmt:

p	W	W'	T	Δ	Q
1·0486 g	450 g	5·54 g	17·6°	0·513°	111·65

$$N_2H_5.OH\,Aq + \frac{1}{2}\,N_2SO_4\,Aq = N_2H_5\,\frac{SO_4}{2}\,Aq + 112\,K.$$

Ein zweiter Versuch misslang durch ein Versehen und konnte nicht wiederholt werden, da keine Hydrazinlösung mehr vorhanden war.

Wenn man Hydrazinhydrat und Schwefelsäure in äquivalenten Mengen zusammenbringt, so muss sich ein neutrales Hydrazinsulfat bilden von der Zusammensetzung $\begin{matrix} N_2H_5 \\ N_2K_5 \end{matrix} > SO_4$ [1]). Die Hälfte der bei der Bildung dieses Körpers auftretenden Wärmemenge ist zu 112 K gefunden worden, während bei der Bildung des sauren Salzes 113 K entwickelt werden. Doch kann hieraus kein sicherer Schluss gezogen werden, dass die Differenz von 1 K wirklich vorhanden ist, da die bei den letzten drei Versuchen verwendeten Lösungen sehr verdünnt waren. Der Unterschied kann ebenso gut auf einem Versuchsfehler beruhen. Es würde hiernach keine Wärmetönung auftreten, wenn man zu neutralem Hydrazinsulfat ein Äquivalent Schwefelsäure zusetzt, während in demselben Falle für neutrales Kaliumsulfat eine Wärmeabsorption von 33 K, für neutrales Ammoniumsulfat eine Absorption von 14 K beobachtet worden ist, die von der Bildung eines sauren Salzes herrühren sollte.

V.

Es wurde die Neutralisationswärme von einem Moleküle Hydrazinhydrat mit einem Moleküle Salzsäure gemessen:

[1]) In neuester Zeit ist dieser Körper von Prof. Curtius dargestellt worden. Journ. f. pr. Chem. 44, 101. 1891.

	p	W	W'	T	Δ	Q
1.	1·0486 g	450 g	5·54 g	17·4°	0·444°	96·63
2.	1·0486 g	450 g	5·54 g	17·4°	0·443°	96·42
					Mittel:	96·52 K

Es gilt die Reaktionsgleichung:

$$N_2H_5\cdot OHAq + HClAq = N_2H_5\cdot ClAq + 96{\cdot}5\,K.$$

Die beobachtete Wärmemenge ist dieselbe, wie die, welche entwickelt wird, wenn man zu einem Moleküle Hydrazinhydrat zwei Moleküle Salzsäure hinzusetzt. Denn diese Wärmemenge ist vorhin auf indirektem Wege zu 96 K bestimmt worden. Es darf hiernach keine Wärme entwickelt oder absorbiert werden, wenn man eine Lösung von Hydrazinmonochlorhydrat mit Salzsäure zusammenbringt. In der That hatte der Versuch annähernd dieses Ergebnis. Die geringe Wärmemenge, die noch entwickelt wird, kann durch die Verdünnung der Salzsäure entstanden sein. Eine Temperaturdifferenz von 0·002° ist übrigens so klein, dass man nicht entscheiden kann, ob sie die Folge einer chemischen Reaktion ist, oder ob von aussen eine Erwärmung stattgefunden hat:

p	W	W'	T	Δ	Q
1·2768 g	500 g	15·2 g	20°	0·002°	+ 0·55 K

VI.

Bestimmung der Neutralisationswärme von Hydrazinhydrat gegen Salpetersäure.

Bei dem ersten Versuche wurden äquivalente Mengen von Säure und Basis zusammengebracht. Bei dem zweiten Versuche wurde die doppelt äquivalente Säuremenge verwendet:

	p	W	W'	T	Δ	Q
1.	1·0486 g	450 g	5·54 g	17·6°	0·448°	97·51
2.	1·0486 g	450 g	5·54 g	17·6°	0·446°	97·07
						Mittel: 97·29

Man hat hiernach die beiden Gleichungen:

$$N_2H_5\cdot OHAq + HNO_3Aq = N_2H_5\,NO_3Aq + 97\,K.$$
$$N_2H_5\cdot OHAq + 2\,HNO_3Aq = N_2H_4\cdot 2\,HNO_3Aq + 97\,K.$$

Die Neutralisationswärme des Hydrazins gegen Salpetersäure ist, wie zu erwarten war, wenig verschieden von der gegen Salzsäure.

VII.

Eine Lösung von Stickstoffammonium wurde mit Salzsäure versetzt, deren molekulare Konzentration um ein geringes grösser war, als die des Stickstoffammoniums. Es wird hierbei das Salz so gut wie vollständig zu Chlorammonium und freier Stickstoffwasserstoffsäure umgesetzt, da die Stickstoffwasserstoffsäure nach der Leitfähigkeitsmessung von W. Ostwald eine sehr schwache Säure ist. Die Umsetzung musste um so vollständiger stattfinden, als ein Überschuss von Salzsäure vorhanden war. Es konnte nur ein Versuch ausgeführt werden. Hierbei ergab sich folgende Wärmeentwicklung:

p	W	W'	T	Δ	Q
1·430 g	450 g	5·54 g	17·2°	0·207°	39·68 K

Da die Neutralisationswärme von Ammoniak und Salzsäure bekannt ist, so lässt sich aus der eben gefundenen Umsetzungswärme die Neutralisationswärme von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure leicht berechnen.

Man hat die Gleichungen:

$$NH_3 Aq + HCl Aq = NH_4 \cdot Cl Aq + 123 K$$
$$(-)\ N_4 H_4 Aq + HCl Aq = NH_4 \cdot Cl Aq + N_3 H Aq + 40 K$$
$$NH_3 Aq + N_3 H Aq = NH_4 \cdot N_3 Aq + 83 K.$$

Die Neutralisationswärme der Stickstoffwasserstoffsäure von 83 K erscheint sehr gering, wenn man bedenkt, dass die etwa gleich starke Essigsäure mit Ammoniak 118 K entwickelt. Die Dissociationswärme der Stickstoffwasserstoffsäure ist demnach stark negativ.

Es ist von Interesse, die Neutralisationswärme des Hydrazins mit der anderer Basen gegen dieselben Säuren zu vergleichen. In der folgenden Tabelle sind die Wärmetönungen von Kali, Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin gegen Schwefelsäure und Salzsäure zusammengestellt:

	$2KOH$	$2NH_3$	$2N_2H_6O$	$2NH_3O$
H_2SO_4	314	282	226	216
$2HCl$	275	246	192	185
Differenz:	39	36	34	31

Die Neutralisationswärme des Hydrazins liegt für beide Säuren zwischen der des Ammoniaks und der des Hydroxylamins.

Bildet man die Differenzen der Wärmetönungen für Schwefelsäure

und für Salzsäure, so sind diese bei allen vier Basen wenig voneinander verschieden. Die Differenz beträgt im Mittel 35 *K*.

Aus den Beobachtungen über die Neutralisationswärme des Hydrazins lassen sich noch einige andere Schlüsse ziehen.

Es war gezeigt worden, dass keine Wärmetönung auftritt, wenn man zu einer Lösung von Hydrazinmonochlorhydrat ein zweites Molekül Salzsäure hinzusetzt. Man kann hieraus folgern, dass sich das Hydrazinmonochlorhydrat in Lösung mit der Salzsäure nicht verbindet, obgleich im ungelösten Zustande eine gut krystallisierende Verbindung des Hydrazins mit zwei Molekülen Salzsäure existiert. Löst man also Hydrazinbichlorhydrat in Wasser auf, so wird es hydrolytisch zerlegt in Monochlorhydrat und freie Salzsäure. Ist die eben gemachte Annahme richtig, so kann man aus der Lösungswärme der beiden Chlorhydrate berechnen, wie viel Wärme frei wird, wenn sich das feste Monochlorhydrat mit gasförmiger Salzsäure zu festem Bichlorhydrat vereinigt. Die Lösungswärme des Bichlorhydrates, die $-62\,K$ beträgt, kann man sich zusammengesetzt denken: aus der Lösungswärme des Monochlorhydrates, $-54\,K$, aus der Lösungswärme der gasförmigen Salzsäure, $+173\,K$, und aus der Spaltungswärme, $x\,K$, des Bichlorhydrates in Monochlorhydrat und Salzsäure. Man hat also:

$$-54\,K + 173\,K + x = -62\,K.$$
$$x = -181\,K.$$

Hieraus folgt:

$$N_2H_5 \cdot Cl + HCl = N_2H_6 \cdot Cl_2 + 181\,K.$$

Der hydrolytischen Spaltung entsprechend muss die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Hydrazinbichlorhydrates in wässriger Lösung vier mal so gross sein, als die berechnete. Denn es sind vier Ionen vorhanden: $\frac{N_2H_5 \cdot Cl}{H \cdot Cl}$. Th. Curtius hat das Molekulargewicht der Verbindung durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt und fand in der That den vierten Teil des durch die Analyse gegebenen Wertes[1]). Der von G. Bredig gefundene Wert für die elektrische Leitfähigkeit, der demnächst in einer Arbeit über die Affinität der organischen Basen veröffentlicht werden wird, ergiebt ebenfalls, dass das Salz in wässriger Lösung gespalten sein muss.

Ferner untersucht noch der Verfasser die Geschwindigkeit, mit der eine verdünnte Lösung von Hydrazinbichlorhydrat Rohrzuckerlösung invertierte. Wenn in der Salzlösung freie Salzsäure vorhanden war, so musste Rohrzucker von der Lösung stark invertiert werden. Die $^1/_{32}$-

[1]) Journ. f. pr. Chem. **42**, 521.

molekulare Salzlösung, sowie eine $^1/_{32}$-molekulare Lösung von Salzsäure wurde mit Rohrzuckerlösung zusammen in je ein Kölbchen gebracht. Die Kölbchen wurden gleichzeitig in einen mit Methylalkoholdampf geheizten Thermostaten, dessen Temperatur 62·3° betrug, eingesetzt. Von Zeit zu Zeit wurden die Kölbchen gleichzeitig herausgenommen, und nachdem sie sich auf 20° abgekühlt hatten, wurde ihr Inhalt im Polarisationsapparat untersucht. Da die Lösungen sehr verdünnt waren, so konnte die während des Polarisierens bei 20° eintretende Inversion als verschwindend klein angesehen werden. Das Verfahren gestattet nicht, Affinitätskonstanten zu berechnen. Es sollte nur gezeigt werden, dass unter sonst gleichen Umständen die Salzlösung sogar noch etwas rascher invertiert, als die reine Säure, da eine Beimengung eines Chlorides die invertierende Wirkung der Salzsäure vergrössert[1]).

Folgendes sind die Versuchsresultate:

Zeit in Minuten	Abgelesene Kreisgrade	
	HCl	$N_2H_5.Cl.HCl$
0	19° 45′	19° 45′
30	11° 19′	11° 15′
60	5° 40′	5° 31′
90	1° 40′	1° 30′

Die Salzsäure invertiert in der That etwas rascher, als die reine Säure.

Die Thatsache, dass das Hydrazin in Lösung nur die eine Affinität mit Säure zu sättigen vermag, erinnert an das Verhalten mancher mehrbasischer Säuren gegen Basen. Bernsteinsäure z. B. lässt sich gut titrieren, während Phosphorsäure sich nicht scharf titrieren lässt. Das erste Wasserstoffatom der Phosphorsäure lässt sich leicht durch Metall ersetzen, das zweite nur teilweise, das dritte gar nicht. Nach W. Ostwald erklärt sich dieses Verhalten wie folgt: Bei der Phosphorsäure stehen die Wasserstoffatome sehr nahe bei einander. Von diesen wird eines als Ion abgespalten, wodurch das andere Ion eine negative Ladung erhält. Eine zweite negative Ladung nimmt das negative Ion um so schwerer auf, je näher sie der ersten entstehen müsste, eine dritte noch weniger leicht. Die Folge ist, dass die beiden anderen Wasserstoffatome weit weniger elektrolytisch dissociiert sind, als das erste. Das erste ist somit leichter durch Metalle ersetzbar, wie die beiden anderen. Je weiter die negativen Ladungen eines Ions voneinander entfernt stehen

[1]) Arrhenius, diese Zeitschr. **4**, 226. Spohr, Journ. f. pr. Chem. **32**, 32.

können, desto geringer ist natürlich auch der störende Einfluss, den sie aufeinander ausüben. Doch wird auch bei Säuren, die sich noch gut titrieren lassen, wie bei Bernsteinsäure und Oxalsäure, die Affinität der einen Karboxylgruppe geschwächt, wenn der zuerst wenig dissociierte Wasserstoff der anderen durch ein fast vollständig freies Metallion ersetzt wird. Man vergleiche hierzu auch die Bemerkung über die Oxalsäure in der kürzlich erschienenen Abhandlung von Röhmann und Spitzer[1]). Ähnlich wie die genannten mehrbasischen Säuren verhält sich das Hydrazin. Man wird es zunächst für eine zweisäurige Basis halten. Jedoch in Lösung verhält es sich der Salzsäure gegenüber als einsäurige Basis. Auf dem positiven Ion kann nur eine positive Ladung Platz finden. Ist dagegen das Salz nicht in Lösung, also nicht dissociiert, so kommt auch der Einfluss der elektrischen Ladungen nicht in Frage. Es bildet sich dann leicht das Salz mit zwei Molekülen Salzsäure.

Was das Hydrazinsulfat anlangt, so verhält es sich ganz ähnlich, wie das Bichlorhydrat. Auch hier tritt das Hydrazin als einsäurige Basis auf. Doch scheint es in diesem Falle zum Teil auch als zweisäurige Basis zu wirken. Es erklärt sich dann, warum keine Wärmetönung auftritt, wenn man zu der Lösung des neutralen Sulfates Schwefelsäure hinzusetzt. Ist das Hydrazin zweisäurig, so muss eine Wärmeentwicklung auftreten, ist es einsäurig, so muss eine Wärmeabsorption stattfinden. Wenn nun das Hydrazin zum Teil als einsäurige, zu einem geringen Teil aber auch als zweisäurige Basis wirkt, so können sich die beiden Wärmetönungen gerade aufheben.

Die Gefrierpunktsbestimmung ergiebt nach Curtius die Hälfte des berechneten Molekulargewichtes. Es ist also ein Molekül des Salzes vorwiegend in zwei Ionen gespalten. Die Ionen sind wahrscheinlich grösstenteils N_2H_5 und SO_4H.

Auch die Inversionsgeschwindigkeit des Hydrazinbisulfates wurde untersucht. Es wurde auf die vorher beschriebene Weise die Inversionsgeschwindigkeit einer $^1/_{32}$-molekularen Lösung von Schwefelsäure mit der einer $^1/_{16}$-molekularen Lösung von Hydrazinbisulfat verglichen. Am Polarisationsapparat wurden die folgenden Ablesungen gemacht:

Zeit in Minuten	Abgelesene Kreisgrade	
	H_2SO_4	$N_2H_5.SO_4H$
0	11° 35′	11° 35′
30	6° 51′	7° 48′
60	3° 33′	4° 48′
120	— 1° 02′	0° 20′

[1]) Ber. **24**, Heft 15. S. 3015.

Die Salzlösung invertiert ziemlich stark, doch ist die Inversionsgeschwindigkeit bedeutend geringer, als bei der reinen Säure. Dieses Resultat stimmt mit den Beobachtungen von Spohr über Schwefelsäure und Kaliumsulfat überein[1]).

Bestimmung der Bildungswärme des Hydrazins.

Um die Bildungswärme des Hydrazins ermitteln zu können, musste eine Reaktion gefunden werden, durch die das Hydrazin vollständig zerstört wird, und die gleichzeitig so rasch verläuft, dass man die dabei auftretende Wärmetönung gut messen kann, ohne dass während des Versuches durch Strahlung bedeutende Fehler entstehen. Hydrazin lässt sich in saurer Lösung leicht oxydieren. Durch Kaliumpermanganat oder durch Chromsäure wird es unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Die Zersetzung durch Kaliumpermanganat kann nicht zur Bestimmung der Bildungswärme verwertet werden, da sie verschieden verläuft, je nachdem die eine Lösung rasch oder langsam zu der anderen gesetzt wird, und da die zur Feststellung der Reaktionsgleichung nötige Analyse nicht genau unter denselben Bedingungen ausgeführt werden kann, wie der thermochemische Versuch. Es wurde versucht, Hydrazinbichlorhydrat mit Kaliumpermanganat zu titrieren, allein jede Titration ergab ein anderes Resultat.

Bei der Oxydation von Hydrazin in salzsaurer Lösung durch Kaliumbichromat konnte die Reaktion ebenfalls nicht gut analytisch verfolgt werden. Doch da als Zersetzungsprodukt des Hydrazins nur Stickstoff auftrat, während Ammoniak nur in verschwindend kleiner Menge sich bildete, so kann man unter Vernachlässigung der Ammoniakbildung folgende Reaktionsgleichung als annähernd richtig ansehen:

$$3 N_2 H_4 \cdot HCl + 2 K_2 Cr_2 O_7 + 13 HCl = 3 N_2 + 4 KCl + 4 CrCl_3 + 14 H_2O.$$

Eine mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung von salzsaurem Hydrazin wurde im Kalorimeter durch Kaliumbichromatlösung zersetzt. Es wurden zwei Versuche ausgeführt. Die Wärmetönung auf drei Moleküle Hydrazin berechnet ist im Mittel zu $4652\,K$ gefunden worden.

Die Wärme, die bei der Reduktion von Chromsäure in salzsaurer Lösung frei wird, ist von Berthelot bestimmt worden. Die Neutralisationswärme von Chromsäure und Natron hat Thomsen gemessen. Aus den Versuchen dieser beiden Forscher folgt:

$$Na_2 Cr_2 O_7 + 8 HCl = 2 NaCl + 2 CrCl_3 + 3 O + 234 K.$$

[1]) Spohr, Journ. f. pr. Chem. **32**, 32.

Mit grosser Annäherung kann man die Reduktionswärme des Kaliumbichromates der des Natriumbichromates gleichsetzen. Im vorliegenden Falle sind zwei Moleküle Kaliumbichromat reduziert worden, was einer Wärmeentwicklung von 468 K entspricht.

Absorbiert worden sind $3 \cdot 96 = 288$ K dadurch, dass drei Moleküle salzsaures Hydrazin sich in Salzsäure und Hydrazinhydrat zerlegten.

Die drei Moleküle Hydrazinhydrat geben bei der Oxydation neun Moleküle Wasser. Es werden dadurch $9 \cdot 684$ K entwickelt.

Im ganzen sind abgesehen von der Spaltung des Hydrazins in seine Elemente entwickelt worden: $468\,K + 6156\,K - 288\,K = 6336\,K$. Da nun eine Wärmetönung von 4652 K beobachtet worden ist, so entspricht die Differenz: $6336\,K - 4652\,K = 1684\,K$, der Bildungswärme von drei Molekülen Hydrazinhydrat in wässriger Lösung. Auf ein Molekül kommen also $+ 561\,K$. Der auf diese Weise ermittelte Wert für die Bildungswärme des Hydrazinhydrates ist nicht als genau zu betrachten, weil die Reaktion sehr wohl etwas anders verlaufen sein kann, als angenommen wurde. Doch stimmt das Resultat wenigstens dem Sinne nach mit dem durch zuverlässigere Versuche erhaltenen überein und dient wenigstens zur Kontrolle des anderen Wertes. Aus diesem Grunde ist der Versuch an dieser Stelle mit angeführt worden.

Eine analytisch gut zu verfolgende Zersetzungsreaktion bot sich dar in der Zersetzung des Hydrazins durch ammoniakalische Silberlösung. Thomsen hat durch Zersetzung mit Silberlösung die Bildungswärme des Hydroxylamins ermittelt, und es war zu vermuten, dass sich das Verfahren auch für Hydrazin anwenden lassen würde. Um die Gleichung der Reaktion zu ermitteln, wurden die Analysen auf folgende Weise ausgeführt: Es wurde eine abgewogene Menge von Hydrazinbichlorhydrat in Wasser gelöst neben einer ebenfalls bekannten, überschüssigen Menge von Silbernitrat. Hierbei fällt Chlorsilber aus. Es wurde abfiltriert und der Niederschlag ausgewaschen. Die Lösung, die nun Hydrazinnitrat mit freier Salpetersäure und Silbernitrat gemengt enthielt, liess man in Ammoniaklösung einfliessen. Hierbei entwickelte sich Stickstoff und es wurde metallisches Silber abgeschieden. Nun wurde wieder filtriert, ausgewaschen und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Das nicht zur Reaktion verbrauchte Silber schied sich als Chlorsilber ab, und sein Gewicht konnte auf die gewöhnliche Weise bestimmt werden. Es ergab sich, dass zwei Moleküle Hydrazin zur Zersetzung sieben Moleküle Silbernitrat erfordern. Die Resultate einer Analyse sollen als Beispiel angeführt werden: 0·1001 g Hydrazinbichlorhydrat wurden durch Silbernitrat zersetzt. Rechnet man nun auf zwei

Moleküle des Salzes elf Moleküle Silbernitrat (da sich vier Moleküle Chlorsilber bilden), so würden diese 0·1001 g Bichlorhydrat 0·889 g Silbernitrat verbrauchen. Die Analyse ergab, dass 0·890 g Silbernitrat zerlegt worden waren. Am einfachsten lässt sich der Reaktionsverlauf durch folgende Gleichung darstellen:

$$6N_2H_4 \cdot HNO_3 + 6HNO_3 + 21AgNO_3 + 32NH_3 = 21Ag + 11N + 33NH_4NO_3.$$

Bei der Ausführung der thermochemischen Versuche war die Ausgangssubstanz Hydrazinbisulfat, das, damit nicht zweierlei Säuren beim Versuche vorhanden waren, durch Baryumnitrat in das Nitrat verwandelt wurde. 2·603 g Hydrazinsulfat, 5·22 g Baryumnitrat und 11·896 g Silbernitrat wurden in einem halben Liter Wasser gelöst. Nachdem sich das gefällte Baryumsulfat abgesetzt hatte, konnte eine bestimmte Menge der Lösung herausgenommen und in das Einlaufgefäss gebracht werden. Im Kalorimetergefäss befand sich das Ammoniakwasser. Als dann nach dem Öffnen des Ventiles im Einlaufgefässe die beiden Flüssigkeiten sich mischten, trat die Reaktion ziemlich rasch ein, so dass die Temperaturerhöhung gut abgelesen werden konnte. Ein Fehler konnte dadurch entstehen, dass die Temperatur im Kalorimetergefässe vor dem Versuche nicht ganz konstant war. Es lag das daran, dass das Ammoniak stark verdunstete. Nach dem Versuche wurde das Reaktionsprodukt auf Gehalt an Hydrazin wie an nicht reduziertem Silber geprüft. Eine abfiltrierte Probe gab mit ammoniakalischer Silberlösung keine Fällung von metallischem Silber. Es war also kein Hydrazin mehr vorhanden. Durch Salzsäure wurde kein Chlorsilber gefällt, ein Zeichen, dass alles Silber der Lösung als metallisches Silber abgeschieden worden war. Es wurden zwei Versuche ausgeführt, deren Resultate jetzt folgen:

p	W	W'	T	Δ	Q
1·171 g	450 g	5·54 g	19·3°	3·032°	1534·3
1·171 g	450 g	5·54 g	19·6°	3·044°	1540·4
				Mittel:	1537·4

Es sind auf ein Molekül salpetersaures Hydrazin 1537·4 K entwickelt worden. Auf sechs Moleküle berechnet giebt das 9224·4 K Bei der Reaktion mussten folgende einzelne Wärmemengen auftreten:

Sechs Moleküle salpetersaures Hydrazin spalten sich in Hydrazinhydrat und Salpetersäure unter Absorption von 6·97 $K = 582$ K. Die sechs Moleküle Hydrazinhydrat geben ein Molekül Ammoniak. Hierbei entwickeln sich 203 K. Ferner bilden sich sechs Moleküle Wasser aus den Hydroxylgruppen, und durch Oxydation der übrigen 21 Wasserstoff-

atome $\frac{21}{2}$ Moleküle Wasser. Dem entspricht eine Wärmeentwicklung von $4104\,K + 7182\,K$. 21 Moleküle salpetersaures Silber spaltet sich zu $21\,Ag$, $21\,HNO_3$ und $^{21}/_2\,O$. Die Reaktionswärme hierfür beträgt nach Thomsen $-1762\,K$. Schliesslich wird die sämtliche vorhandene Salpetersäure durch Ammoniak neutralisiert. Das giebt $+4059\,K$. Die algebraische Summe aller dieser Wärmetönungen beträgt $13\,204\,K$. Da beim Versuche $9224\,K$ beobachtet worden sind, so sind bei der Spaltung von sechs Molekülen Hydrazinhydrat in ihre Elemente $3980\,K$ absorbiert worden. Demnach beträgt die Bildungswärme für ein Molekül Hydrazinhydrat $+663\,K$.

$$N_2 + H_6 + O + Aq = N_2H_5 \cdot OHAq + 663\,K.$$

Dieser Wert von $663\,K$ kommt jedenfalls der Wahrheit viel näher, als der vorher gefundene von $561\,K$. Er stellt die Bildungswärme des Hydrazinhydrates in Wasser dar. Da die Lösungswärme des Hydrazins zu $+19\,K$ bestimmt worden ist, so ergiebt sich die Bildungswärme des absoluten Hydrazinhydrates zu $644\,K$.

$$N_2 + H_6 + O = N_2H_5 \cdot OH + 644\,K.$$

Da die Bildungswärme positiv ist, so erscheint das Hydrazin nicht als Analogon der Diazoverbindungen. Das Hydrazinhydrat hat demnach wohl die Konstitution $\overset{V}{N}\begin{matrix} H_3 \\ OH \end{matrix}$ mit $\overset{III}{NH_2}$ (durch Einfachbindung an N) und nicht $\overset{V}{N}\begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}$ mit $\overset{V}{N}{=}H_2$.

Auf Grund rein chemischer Thatsachen hatte Prof. Curtius schon die Vermutung ausgesprochen, dass dem Hydrazinhydrat die erste Konstitutionsformel zukäme[1]). Dieser Schluss wird durch die Bestimmung der Bildungswärme bestätigt. Dass die Bildungswärme positiv ist, steht auch im Einklange mit der Thatsache, dass das Hydrazin und seine Salze so äusserst beständige Verbindungen sind.

Aus der Bildungswärme der Basis lassen sich nun auch leicht die Bildungswärmen der Salze berechnen. Die thermochemischen Gleichungen für die Salze des Hydrazins sind im folgenden gegeben:

Hydrazinsulfat; $(N_2H_5)_2SO_4$.

$$\begin{array}{ll}
(+)\,2N_2H_5.OHAq + H_2SO_4Aq & = (N_2H_5)_2SO_4Aq + 226\,K. \\
(+)\,2N_2 + H_6 + O + Aq & = 2.N_2H_5.OHAq + 1326\,K. \\
(+)\,H_2 + S + O_4 + Aq & = H_2SO_4Aq + 2119\,K. \\
(-)\,2H_2 + O & = 2H_2O + 1368\,K. \\
\hline
N_4 + H_{10} + S + O_4 + Aq & = Aq(N_2H_5)_2SO_4Aq + 2303\,K.
\end{array}$$

[1]) Journ. f. pr. Chem. **39**, 129.

Hydrazinbisulfat; $N_2H_5.SO_4.H$.

$$
\begin{array}{lll}
(+)\,N_2H_5.OHAq + H_2SO_4Aq & = & N_2H_5.SO_4HAq + 113\,K. \\
(+)\,N_2 + H_6 + O + Aq & = & N_2H_5.OHAq + 663\,K. \\
(+)\,H_2 + S + O_4 + Aq & = & H_2SO_4Aq + 2119\,K. \\
(-)\,H_2 + O & = & H_2O + 684\,K. \\
\hline
N_2 + H_6 + S + O_4 + Aq & = & N_2H_5.SO_4HAq + 2211\,K.
\end{array}
$$

Hydrazinchlorhydrat; $N_2H_5.Cl$.

$$
\begin{array}{lll}
(+)\,N_2H_5.OHAq + HClAq & = & N_2H_5.ClAq + 69\,K. \\
(+)\,N_2 + H_6 + O + Aq & = & N_2H_5.OHAq + 663\,K. \\
+\,H + Cl + Aq & = & HClAq + 393\,K. \\
(-)\,H_2 + O & = & H_2O + 684\,K. \\
\hline
N_2 + H_5 + Cl + Aq & = & N_2H_5ClAq + 468\,K. \\
(-)\,N_2H_5Cl + Aq & = & N_2H_5.ClAq - 54\,K. \\
\hline
N_3 + H_5 + Cl & = & N_2H_5.Cl + 522\,K.
\end{array}
$$

Hydrazinbichlorhydrat; $N_2H_6Cl_2$.

$$
\begin{array}{lll}
(+)\,N_2H_5Cl + H + Cl & = & N_2H_6Cl_2 + 401\,K. \\
(+)\,N_2 + H_5 + Cl & = & N_2H_5.Cl + 522\,K. \\
\hline
N_2 + H_6 + Cl_2 & = & N_2H_6Cl_2 + 923\,K.
\end{array}
$$

Hydrazinnitrat; $N_2H_5.NO_3$.

$$
\begin{array}{lll}
(+)\,N_2H_5.OHAq + HNO_3Aq & = & N_2H_5.NO_3Aq + 97\,K. \\
(+)\,N_2 + H_6 + O + Aq & = & N_2H_5.OHAq + 663\,K. \\
(+)\,H + N + O_3 + Aq & = & HNO_3Aq + 491\,K. \\
(-)\,H_2 + O & = & H_2O + 684\,K. \\
\hline
N_2 + H_6 + N + O_3 + Aq & = & N_2H_5NO_3Aq + 567\,K.
\end{array}
$$

Die Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure zu bestimmen, ist dem Verfasser leider nicht gelungen, da sich keine geeignete Zersetzungsreaktion finden liess. Molekulares Platin zersetzt die Säure, jedoch so langsam, dass keine sichere Wärmemessung ausgeführt werden kann.

Molekularrefraktion einiger Stickstoffverbindungen.

Da es von Interesse war, das Refraktionsäquivalent des Hydrazins zu ermitteln, so wurde sowohl reines Hydrazinhydrat, als auch Lösungen von Hydrazinchlorhydrat und von Hydrazinbichlorhydrat auf das Lichtbrechungsvermögen hin untersucht. Hierbei fand sich, dass die Atomrefraktion des Stickstoffs, wenn man sie aus der Molekularrefraktion des Hydrazinhydrates ableitete, von der gewöhnlich angegebenen beträchtlich

abwich und auch mit der Atomrefraktion des Stickstoffs in den Hydrazinsalzen nicht übereinstimmte. Dieser Umstand war die Veranlassung, dass noch eine Reihe anderer Stickstoffverbindungen in die Untersuchung hereingezogen wurde.

Die Brechungsexponenten für Natriumlicht wurden mit einem Pulfrichschen Refraktometer bestimmt[1]. Zur Ermittelung der spezifischen Gewichte dienten Ostwaldsche Pyknometer von 7, 5 und 2 cbcm Inhalt. Alle Versuche sind bei 20° ausgeführt. Die spezifischen Gewichte sind auf Wasser von 20° als Einheit bezogen. In den folgenden Tabellen bezeichnet C die Konzentration der Lösung in Gewichtsprozenten, d das spezifische Gewicht der Lösung, n den Brechungsexponenten, R die Molekularrefraktion. Bei der Berechnung der Molekularrefraktionen ist die empirische Formel $\frac{n-1}{d}$ angewendet worden, die gute Resultate liefert, wenn es sich darum handelt, aus der Refraktion von Lösungen das Refraktionsäquivalent der gelösten Substanz abzuleiten. Für reines Hydrazinhydrat hat der Versuch folgendes ergeben:

$N_2H_5.OH.$

C	d	n	$m.\frac{n-1}{d}$
100 %	1·0352	1·42842	20·735

Berechnet man die Atomrefraktion des Stickstoffs, indem man die des Sauerstoffs $= 2·8$, die des Wasserstoffs $= 1·4$ setzt, so ergiebt sich für die beiden Stickstoffatome der Wert 9·5. Dieser Wert liegt beträchtlich unter dem gewöhnlich angegebenen. Die niedrige Atomrefraktion deutet vielleicht darauf hin, dass im Hydrazinhydrat keine Doppelbindung zwischen den beiden Stickstoffatomen vorhanden ist. Für Hydrazinsalze wurden folgende Daten ermittelt:

$N_2H_5.Cl.$

C	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
7·5994 %	1·0295	1·34885	28·11

$N_2H_5.Cl.HCl.$

C	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
9·6337 %	1·0432	1·35470	42·670
5·3807 „	1·0237	1·34497	42·833
4·9217 „	1·0217	1·34391	42·797

[1] Über die Genauigkeit der Methode vergl.: M. Le Blanc, optisch-chemische Studien. Diese Zeitschr. 4, 553.

Berechnet man aus der Refraktion des Monochlorhydrates die Atomrefraktion des Stickstoffs, indem man $Cl = 10{\cdot}7$ setzt, so folgt für N_2 der Wert 10·41.

Das Bichlorhydrat ist in verdünnter Lösung ganz, in sehr konzentrierter zum grössten Teile hydrolytisch zerlegt. Man muss deshalb beachten, dass der Wasserstoff der Salzsäure abweichend von dem Wasserstoff organischer Verbindungen die Atomrefraktion 3·38 besitzt. Berechnet man die Atomrefraktion des Stickstoffs unter der Annahme, dass das Salz in fünfprozentiger Lösung vollständig gespalten ist, so ergiebt sich für N_2 der Wert 11·0. Die Zunahme der Molekularrefraktion des Bichlorhydrates mit der Verdünnung liegt innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler. Man könnte aber doch schliessen, dass die Zunahme der Molekularrefraktion von einer Zunahme der hydrolytischen Spaltung herrühre. Um festzustellen, ob sich eine solche Zunahme überhaupt durch Beobachtung des Brechungsvermögens verfolgen lässt, wurden noch verschieden konzentrierte Lösungen von salzsaurem Betoïn untersucht. Dieses Salz zeigt grosse Unterschiede der hydrolytischen Spaltung in verschiedenen Konzentrationen. Freilich ist, wie bei den meisten hydrolytisch gespaltenen Salzen, das Molekulargewicht so gross, dass der Einfluss der freien Salzsäure auf das Brechungsvermögen wenig hervortreten kann. Der Unterschied zeigt sich als von derselben Grössenordnung, wie im vorhergehenden Falle, und es bleibt sehr zweifelhaft, ob er von der Zunahme der hydrolytischen Spaltung herrührt:

$CH_3.N.Cl.CH_2.CO.OH.$

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
14·8959 %	1·0322	1·35539	62·840
4·4789 „	1·0098	1·33968	62·934

Die Atomrefraktion des Stickstoffs, aus Hydrazinhydrat berechnet, ist so abnorm niedrig, dass man in Zweifel sein kann, ob es in diesem Falle überhaupt zulässig ist, eine Berechnung der Atomrefraktion anzustellen. Stöchiometrische Gesetzmässigkeiten, die bei den höheren Homologen einer Reihe gefunden worden sind, haben oft keine Geltung für das Anfangsglied der Reihe[1]).

Die Atomrefraktion des Stickstoffs ist bisher fast ausschliesslich aus an Kohlenstoff reichen Aminbasen abgeleitet worden, aber das Ammoniak, das Anfangsglied der Reihe, zeigt ähnliche Abweichungen wie das Hydrazin.

[1]) Man vergl. die Bemerkung von W. Ostwald über die Molekularrefraktion der Gase. Lehrb. der allgem. Chem. **1**, 456. 2. Aufl.

Gladstone findet die Molekularrefraktion des wässrigen Ammoniaks für die *C*-Linie zu 8·96. Für Natriumlicht würde sie dann ungefähr 9·1 sein. Die Atomrefraktion des Stickstoffs folgt hieraus zu 4·9, während man aus Aminbasen durchschnittlich den Wert 5·5 erhält. Chlorammonium zeigt ein relativ weit höheres Brechungsvermögen wie die freie Basis, analog den Hydrazinsalzen:

$NH_4 . Cl.$

c	d	n	$m \frac{n-1}{d}$
20·5156 %	1·0598	1·37192	22·502
10·6218 „	1·0321	1·35326	22·457
7·6239 „	1·0231	1·34739	22·451

Aus der Molekularrefraktion des Chlorammoniums berechnet sich die Atomrefraktion des Stickstoffs zu 6·2.

Durch die Güte des Herrn Lobry de Bruge erhielt ich eine konzentrierte Lösung von freiem Hydroxylamin. Die Lösung enthielt etwas Ammoniak. Es wurde möglichst entfernt, indem man die Lösung längere Zeit im Vakuum stehen liess. Doch ging die Zersetzung des Hydroxylamins auch während der Versuche immer weiter, so dass die Bestimmung des spezifischen Gewichtes wegen der auftretenden Gasblasen grosse Schwierigkeiten machte. Die Versuchsresultate, die in der folgenden Tabelle gegeben sind, sind deshalb nicht als genau zu betrachten:

$NH_2 . OH.$

c	d	n	$m \frac{n-1}{d}$
57·083 %	1·1323	1·40039	12·203
27·0063 „	1·0587	1·36131	12·052

Die Atomrefraktion des Stickstoffs ist hier demnach 4·1—4·2. Salzsaures Hydroxylamin giebt einen viel höheren Wert. Es ist sowohl in wässriger Lösung, wie in Methylalkohol gelöst untersucht worden:

$NH_4 . O . Cl$ (in Wasser).

c	d	n	R
17·5106 %	1·0767	1·36635	26·043
10·8674 „	1·0479	1·35346	25·936
8·79317 „	1·0388	1·34937	25·680

$NH_4 . O . Cl$ (in Methylalkohol).

c	d	n	R
8·9381	0·8417	1·34645	26·844

Die Molekularrefraktion des salzsauren Hydroxylamins ist grösser, wenn es in Methylalkohol gelöst ist, als in wässriger Lösung. Der benutzte Methylalkohol war vollkommen rein. Er hatte den Brechungsexponenten 1·32945 und das spezifische Gewicht 0,7936.

Die Molekularrefraktionen sind wieder abnorm hoch. Die Refraktion nimmt in wässriger Lösung mit abnehmender Konzentration etwas ab. Diese Thatsache lässt sich mit der anderen, dass das Salz in Methylalkohol gelöst stärker bricht, als in Wasser, in Einklang bringen, wenn man annimmt, dass das Ion NH_4O schwächer bricht, wie der nicht dissociierte Atomkomplex.

Es blieb nun noch übrig, zu zeigen, ob die Unregelmässigkeiten in der Molekularrefraktion auch bei den höheren Homologen der Stickstoffbasen zum Teil noch fortbestehen. Es wurden deshalb die salzsauren Salze einiger Aminbasen untersucht. Es müssen sich hier, wenn man nur annähernd äquimolekulare Lösungen vergleicht, dieselben Gesetzmässigkeiten ergeben, wie bei Lösungen der freien Basen. Die Differenzen der Molekularrefraktionen müssen in beiden Fällen gleich sein. Zwei von den Salzen sind in alkoholischer Lösung untersucht worden. Es folgen zunächst die Versuchsresultate:

$CH_3.NH_2.HCl$ (in Wasser).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
19·6661 %	1·0361	1·36640	29·586

$CH_3.NH_2.HCl$ (in Alkohol).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
5·7471 %	0·8113	1·36897	29·450

$(CH_3)_2.NH.HCl$ (in Wasser).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
13·3902 %	1·0135	1·35439	36·860
6·7824 „	1·0071	1·34374	36·753

$C_2H_5.NH_2.HCl$ (in Wasser).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
14·929 %	1·0170	1·35813	37·155
7·4247 „	1·0094	1·34555	36·990

$(CH_3)_4.N.Cl$ (in Wasser).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
13·8884 %	1·0039	1·35349	51·594
6·9576 „	1·0018	1·34313	51·667

$(C_2H_5)_2 . NH . HCl$ (in Wasser).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
18·1751 %	1·0060	1·36126	52·246

$(C_2H_5)_2 . NH . HCl$ (in Alkohol).

c	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
9·1433 %	0·8138	1·37260	52·169

Die Lichtbrechung der Salze der Aminbasen ist ziemlich gleich für alkoholische, wie für wässrige Lösungen. Es ist also ein Einfluss der Dissociation auf die Lichtbrechung nicht zu bemerken. Bei Säuren ist dieser Einfluss sehr gross. So hat z. B. Gladstone gefunden, dass die Molekularrefraktion der Salzsäure mit steigender Verdünnung erheblich zunimmt. Gladstone findet für eine Salzsäurelösung von 36% die Molekularrefraktion 13·92, während er für eine fünfprozentige Lösung die Molekularrefraktion zu 14·99 angiebt. Diese Erscheinungen sind analog denen, die bei der elektromagnetischen Drehung der Polarisationsebene beobachtet worden sind. Für die Halogenwasserstoffsäuren hat Perkin grosse Unterschiede des magnetischen Drehvermögens festgestellt, je nachdem die Säuren in Wasser oder in Isoamyläther gelöst waren. Das Drehvermögen in wässriger Lösung ist viel grösser, als das der Lösung in Isoamyläther. Auch nimmt das Drehungsvermögen mit abnehmender Konzentration zu[1]). Dagegen hat Jahn eine Reihe von Salzen in Wasser und in Alkohol gelöst untersucht und findet keinen grossen Unterschied der Drehung für beide Lösungen[2]).

Auffallend ist es, dass isomere Verbindungen eine verschiedene Molekularrefraktion zeigen. Die Refraktion von Äthylaminchlorhydrat ist grösser, als die von Dimethylaminchlorhydrat, die von Diäthylaminchlorhydrat grösser, wie die von Tetramethylammoniumchlorhydrat.

Für den Atomkomplex CH_2 ist bei den höheren Homologen der Alkohole, der Fettsäuren und der Ester das Refraktionsäquivalent zu 7·6 bestimmt worden. Bilden wir jetzt für die untersuchten Salze die entsprechenden Differenzen: Zwischen Chlorammonium und Methylamin beträgt die Differenz 7·1, zwischen Methylamin und Dimethylamin 7·2—7·3, zwischen Methylamin und Äthylamin 7·4—7·55, zwischen Dimethylamin und Tetramethylammonium 2·7·4, zwischen Äthylamin und Diäthylamin 2·7·55.

[1]) Journ. Chem. Soc. 1889. 680.

[2]) Sitzungsber. der Berl. Akad. 1891. 237—259.

Man sieht, dass die grösste Abweichung vom Werte 7·6 für die Differenz zwischen dem ersten und dem zweiten Gliede der Reihe stattfindet, während für die höheren Homologen so gut wie keine Abweichung mehr zu bemerken ist.

Die vorliegende Arbeit ist ausgeführt worden im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität zu Leipzig. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ostwald, sowie Herrn Privatdozenten Dr. Le Blanc für die mannigfachen Beweise ihres Wohlwollens und für die vielfache Anregung, die sie mir während meiner Arbeit zu teil werden liessen, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Nachdem meine Arbeit über die Thermochemie des Hydrazins bereits vollendet war, erschien eine Abhandlung von Berthelot und Matignon über denselben Gegenstand[1]). Da die beiden Abhandlungen sich ihrem Inhalte nach nicht vollständig decken, so erscheint es gerechtfertigt, meine Arbeit noch nachträglich zu veröffentlichen.

Hauptsächlich unterscheiden sich die Arbeiten dadurch, dass Berthelot das Hydrazin als zweisäurige Basis auffasst, während es sich doch entschieden als einsäurig erweist. — Die einzelnen Versuchsresultate beider Arbeiten stimmen meistens überein.

Die Bildungswärme des Hydrazins konnte von Berthelot durch die Verbrennungsmethode weit sicherer bestimmt werden, als durch die chemischen Methoden. Aus der Verbrennungswärme des Hydrazinbisulfates und aus der Neutralisationswärme der Basis mit Schwefelsäure ergiebt sich die Bildungswärme des Hydrazins zu $+ 589\,K$.

$$N_2 + H_6 + O + Aq = N_2H_5 \cdot OHAq + 589\,K.$$

Der Wert von $589\,K$ weicht wenig von dem ab, den ich durch Zersetzung des Hydrazins mit Chromsäure erhalten hatte. Der bei der Zersetzung mit alkalischer Silberlösung gefundene Wert ist erheblich höher, als der aus der Verbrennungswärme berechnete. Die Zersetzung mit Silberlösung hat auch für die Bildungswärme des Hydroxylamins ein anderes Resultat ergeben, als die Verbrennung. Thomsen findet für die Bildungswärme des Hydroxylamins, nach der Silbermethode bestimmt $+ 244\,K$, während Berthelot $+ 184\,K$ angiebt.

[1]) Compt. rend. **113**, 672. 1891.

Über die Fernwirkung wässeriger Lösungen auf Wasserdunst.

Von

Dr. **M. W. Beyerinck**.

(Mit 2 Textfiguren.)

Bei dem Suchen nach einem einfachen Verfahren um den osmotischen Druck von Lösungen, nicht genau bekannter Zusammensetzung, zu vergleichen und durch Verdünnung ungefähr identisch zu machen, habe ich eine Thatsache beobachtet, wovon ich mich nicht erinnere die Beschreibung gelesen oder gehört zu haben. Ich suchte darnach vergebens selbst in Lehmanns „Molekularphysik“. Doch kann ich kaum glauben, dass ich der Erste sein sollte eine so leicht zur Wahrnehmung kommende Erscheinung zu bemerken.

Man nehme eine gläserne Dose mit gut poliertem und gut gereinigtem Glasdeckel. Man bringe mit einem Glasstabe oder mit einem Kapillarröhrchen kleine, untereinander gleich grosse Tropfen (*F* Fig. 1) der zu untersuchenden Flüssigkeiten auf die Unterseite des Glasdeckels (g_1) und lege diesen wieder auf die Dose in der Weise, dass die Tropfen nach unten hängen. Man lüfte den Deckel ein wenig und atme dann so lange in die Dose hinein, bis die Luft darin nicht nur mit Wasserdampf gesättigt ist, sondern, dass sich auch ein feiner und gleichmässiger Dunstbelag überall auf die Glaswand und auf die Unterseite des Deckels abgesetzt hat. Die Tropfen sind dann ringsum durch den Dunstbelag umgeben. Nun verschliesse man die Dose: der Versuch ist fertig — man warte ab.

Was man nun beobachtet, ist das folgende.

Nach einigen Augenblicken entstehen, mit den Tropfen (*F* Fig. 1) zum Mittelpunkt, trockene zirkulare Felder (*ab*) im Dunstbelag (w_1), welche bald eine konstante Grösse erreichen. Diese Grösse, sowie die Schnelligkeit, womit das Verschwinden des Wasserbelages um die Tropfen stattfindet, sind desto ansehnlicher, je nachdem die Dampftension der Tropfen eine geringere, ihr osmotischer Druck also ein grösserer ist.

Nach den Betrachtungen von v. Helmholtz muss auch die Oberflächenspannung des Tropfens dabei einen gewissen Einfluss ausüben.

Das Auftrocknen findet natürlich nicht nur seitwärts, sondern in allen Richtungen um die Tropfen statt. Man kann dies sehr leicht dadurch anzeigen, dass man für den Versuch zwei parallele dicht nahe einander gestellte dunstbelegte Glasplatten anwendet (Fig. 1). Ist die

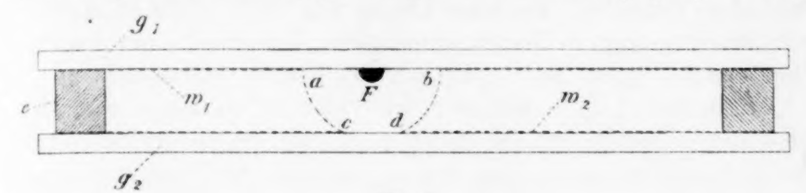


Fig. 1.

Mittellinie des trockenen Zirkels (ab) grösser wie die Entfernung (e) zwischen den Platten, so verschwindet auch auf der zweiten Platte (g_2) der Dunstbelag (w_2) gemäss einem zirkularen Felde (cd) mit der Projektion des Tropfens als Mittelpunkt. Ich schlage vor, den durch den Tropfen beherrschten Raum ($abcd$) mit dem Namen „Dampftensionssphäre“ zu belegen.

Die auf diese Weise erhaltenen Zirkel sind sehr scharf gezogen, und es ist schwierig, an deren Grenzen irgend eine Übergangserscheinung zu dem unverändert gebliebenen Wasserdunstbelag zu beobachten.

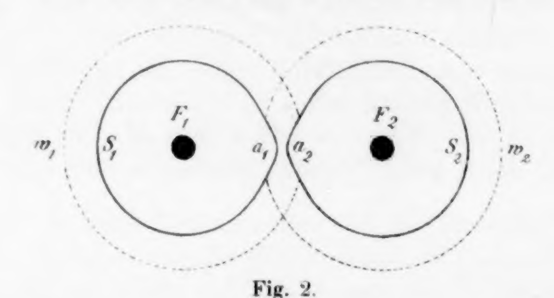


Fig. 2.

Inzwischen ist es klar, dass die wahre Dampftensionssphäre sich doch ein wenig ausserhalb des trockenen Zirkels ausdehnen muss. Dass dies auch wirklich so ist, lässt sich folgendermassen sichtbar machen.

Es werden zwei Tropfen (F_1 F_2 Fig. 2) dermassen nebeneinander gelegt, dass deren wahre Tensionssphären (w_1 w_2) sich durchschneiden, während ihre scheinbaren Sphären (S_1 S_2) dieses nicht thun. Die Folge davon ist, wie in der Figur angegeben, dass die Zirkel, welche die scheinbaren Tensionssphären bezeichnen, an denjenigen Stellen, wo

die wahren Sphären zusammenfallen, Ausbuchtungen (a_1 a_2) erhalten, deren Entstehung keiner Erläuterung bedürftig ist. Aus der Grösse dieser Ausbuchtungen lässt sich die Grenze der wahren Tensionssphären nahezu feststellen, wie ebenfalls in der Figur angegeben.

Die absolute Grösse der Tensionssphären ist sehr verschieden; mit Schwefelsäure, Glycerin etc. lassen sich leicht Zirkel von 2 bis 3 cm Mittellinie herstellen. Bei einer Lösung von 0·5 $^0/_0$ *ClNa* in destilliertem Wasser gelingt es, bei gut ausgeführten Versuchen, einen trockenen Ring von ca. $^1/_2$ mm Breite rings um den Tropfen herzustellen.

Legt man Tropfen normaler Schwefelsäure, Oxalsäure und Phosphorsäure nebeneinander, so findet man, dass die Sphäre bei ersterer Säure grösser ist wie bei der zweiten, und bei der Phosphorsäure am kleinsten. Diese Verschiedenheit muss wohl auf die ungleiche Oberflächenspannung der Tropfen jener Säuren zurückgeführt werden.

Es ist möglich, dass meine Erscheinung dadurch erklärt werden kann, dass die Nebelkügelchen aus dem Raume der Tensionssphären verschwinden und nicht schnell genug durch herbeieilende neue Nebelkügelchen ersetzt werden, um den Raum der Sphäre mit Wasserdampf zu sättigen, wodurch der Wasserdunstbelag des Glases, im Bereiche der Sphäre, dann Gasform annehmen müsste.

Übrigens liegt es nicht in meiner Absicht zu untersuchen, inwieweit die Erscheinung zu einer genaueren Messungsmethode der Dampftension von wässerigen Lösungen Veranlassung geben kann. Doch glaube ich, dass eine solche Methode sich daraus wird ableiten lassen, durch die Konstruktion einer Einrichtung, welche sich für Abkühlung eignet, und eine genaue Taupunktsbestimmung ermöglicht.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass auch die Hygroskopizität fester Körper durch meinen Versuch bestimmt werden kann.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. V.

Von

J. W. Retgers.

(Mit 2 Textfiguren.)

XIII. Über den Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Form, die Reinheit und die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle.

Allgemein bekannt ist die Thatsache, dass die Anwesenheit fremder Substanzen in der Lösung eines Körpers oft einen sehr merkbaren Einfluss ausübt auf die äussere Form, auf den Reichtum an Mutterlaugeeinschlüssen und auf die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle.

Als sehr sprechend mögen hier die drei folgenden längst bekannten Beispiele erwähnt werden.

Chlornatrium, welches aus rein wässeriger Lösung in Würfeln krystallisiert, bildet in einer harnstoffhaltigen Lösung Oktaëder.

Bleinitrat, welches aus der wässerigen Lösung trübe, porzellanartig weisse Krystalle liefert, bildet in einer Lösung, welche freie Salpetersäure enthält, vollkommen klare, wasserhelle Krystalle.

Chlorammonium krystallisiert aus der wässerigen Lösung in winzig kleinen Körnern und Krystallskeletten, aus einer schwach eisenchloridhaltigen Lösung dagegen in viel grösseren (bis zu 1 cm langen[1])) Krystallen.

Obgleich derartige Erscheinungen von der äussersten Wichtigkeit sind für die krystallographische und physikalische Chemie, weil erstens die Entstehung verschiedener Krystallformen uns oft unerwartete Einsicht liefert in die Symmetrie- und besonders in die Hemiëdrieverhältnisse, und zweitens die Bildung reiner und grosser Krystalle erst die exakte Bestimmung verschiedener physikalischer Konstanten, wie des spezifischen Gewichts, des Brechungsindex, des optischen Axenwinkels etc. ermöglicht, so besitzen wir bis jetzt nicht viel mehr als einige wenige zufällige und gelegentlich gemachte Beobachtungen, ohne dass jemals

---

[1]) Wie sie H. B. von Foullon (Verhandlgn. der k. k. geolog. Reichsanstalt 1881, 139) erhielt.

eine einigermassen systematische Erforschung dieses Gegenstandes angestrebt oder ein Versuch, die bisherigen Erfahrungen unter allgemeine Gesichtspunkte zu bringen, gemacht worden ist.

Seit längerer Zeit wende ich bei meinen krystallochemischen Untersuchungen diesem Gegenstand eine fortwährende Aufmerksamkeit zu, mit der Absicht, sowohl die bisherige nur sehr dürftige Menge von Erfahrungen in diesem Gebiete zu vermehren und sie einigermassen zu ordnen, als zu versuchen, in der Natur der beeinflussenden Substanzen gewisse Gesetzmässigkeiten zu entdecken.

Weil gerade diese Versuche bei dem von mir in Bearbeitung genommenen Isomorphismus der Alkalihaloïdsalze besonders wichtig und einflussreich sind, habe ich die bei dieser Salzgruppe gemachten Erfahrungen übersichtlich zusammengestellt und in diesen besonderen Abschnitt vereinigt.

Vorher sei es mir erlaubt, einige allgemein gültige Bemerkungen über die vermutlichen Ursachen dieser Erscheinungen vorangehen zu lassen.

1. Der Einfluss fremder Substanzen auf die Form der Krystalle.

Diese Erscheinung ist eine bis jetzt noch völlig unaufgeklärte, ja sogar fast unbegreifliche. Nicht nur, dass wir von dem Vorgange selbst nicht den richtigen Begriff besitzen, sondern wir haben sogar keine Ahnung, welche physikalische oder chemische Eigenschaften die zugefügten fremden Körper besitzen sollen, um die Formänderung hervorzurufen, so dass die wenigen bekannten Beispiele auffallender Formänderung, wie sie Harnstoff in $NaCl$-Lösung oder NH_3 in Alaunlösung hervorbringt, noch ganz vereinzelt dastehen. Einen leitenden Gedanken, der uns in den Stand setzen würde, diese Beispiele systematisch durch andere zu vermehren, besitzen wir nicht. Es herrscht hier der reine Zufall.

Ich habe versucht, die Sache — wenigstens einigermassen — auf folgende Weise zu erklären. Denkt man sich hierzu den Versuch wie folgt eingerichtet. Bringen wir einen Kubooktaëder von Chlornatrium in eine rein wässerige konzentrierte Lösung dieses Salzes, so wachsen die Würfelflächen schneller als die Oktaëderflächen, letztere nehmen beim Grösserwerden des Krystalles immer ab, so dass man schliesslich einen reinen Würfel erhält. Einen ähnlichen Kubooktaëder in eine harnstoffhaltige $NaCl$-Lösung gebracht, zeigt die umgekehrte Erscheinung: es wachsen die Oktaëderflächen rascher als die Würfelflächen, und schliesslich entsteht ein reines Oktaëder.

Ich vermag vorläufig die Ursache dieser merkwürdigen Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit einer selben Krystallfläche des Kubooktaëders in den beiden verschieden zusammengesetzten Lösungen kaum anderswo zu suchen, als darin, dass sich die Art und Weise der Berührung zwischen der Fläche und der Flüssigkeit geändert hat, mit anderen Worten, dass die Kapillarattraktion zwischen beiden eine andere geworden ist.

Diese Adhäsion hängt sowohl von der Natur der Flüssigkeit als von derjenigen der Platte ab. Eine und dieselbe Flüssigkeit wird viel stärker haften an eine Platte einer gewissen Substanz als an die einer anderen.

Eine Würfelfläche und Oktaëderfläche eines Kubooktaëders werden physikalisch ganz verschieden sein. Oft kann man den Unterschied schon mit dem blossen Auge an dem verschiedenen Glanz der beiden Flächen beobachten; doch selbst wenn das nicht der Fall ist und beide einen gleichen Grad der Glätte besitzen, werden sie physikalisch ebenso verschieden sein können, wie z. B. eine Glasplatte und eine Metallplatte, welche ebenfalls einen gleichen Grad von Politur und doch gegenüber einer und derselben Flüssigkeit eine ganz verschiedene Kapillarattraktion besitzen können.

Wahrscheinlich wird der Unterschied zwischen Oktaëder- und Würfelfläche schon gegenüber der reinen *NaCl*-Lösung bestehen. Sie ist jedoch vielleicht hier nicht gross genug, um die bedeutend stärkere Krystallisationskraft des Würfels zu überwinden; erst nach der Harnstoffzufügung wird der Unterschied gross genug, um die Oktaëderbildung stark zu begünstigen.

Falls diese Ursache die wahre ist, so hat die weitere Erklärung keine Schwierigkeiten. Wenn die Kapillarattraktion der harnstoffhaltigen *NaCl*-Lösung auf einer Oktaëderfläche sehr gross ist, so muss sich auch diese Fläche jedesmal mit frischer Lösung benetzen; diese saugt sich sozusagen fortwährend an der Oktaëderfläche an, verdrängt dadurch jedesmal die Schicht gebrauchte (*NaCl*-ärmere) Lösung und ermöglicht somit eine rasche Nahrung der Oktaëderfläche. Weil diese schneller stattfindet als die an der Würfelfläche, wo der Flüssigkeitswechsel wegen der geringeren Kapillaritätsattraktion nicht so schnell erfolgt, bleibt letztere Fläche in ihrem Wachstum gegen die Oktaëderfläche zurück.

Andere Erklärungen sind nach meiner Ansicht weniger befriedigend. Ganz unzutreffend ist z. B. die, dass die Oktaëderbildung durch Viskositätsdifferenzen der beiden Lösungen verursacht wird. Es wachsen

nämlich die Chlornatriumwürfel bekanntlich sehr stark nach den Diagonalen, welche die gegenüberliegenden Eckpunkte des Würfels verbinden, so dass die Würfelspitzen rasch fortwachsen, wenn sie genügende Nahrung in der Lösung finden. Hemmt man die Nahrungszufuhr (z. B. durch Verdickungsmittel), so könnte man sich denken, dass die Würfelspitze abgestumpft werden sollte durch die nächst geliebte Fläche des *NaCl*, also durch die Oktaëderfläche[1]). Der Versuch lehrt, dass dies jedoch nicht der Fall ist, denn zu der Lösung gefügte Verdickungsmittel (wie Gelatine, Dextrine, Glycerine etc.) geben durchaus keine *NaCl*-Oktaëder, sondern befördern nur die Bildung von Skeletten und Wachstumsformen, welche nur unvollkommen ausgebildete Würfel sind, deren Spitzen jedoch scharf (also nicht von Oktaëderflächen abgestumpft) sind. Andererseits sind auch die *NaCl*-Oktaëder bildenden Stoffe, wie Harnstoff etc., durchaus keine Verdickungsmittel; die Lösung bleibt dünnflüssig.

Auch andere Erklärungen befriedigen nicht. In einer Änderung der inneren Struktur des *NaCl*-Krystalles ist die Erscheinung selbstredend nicht zu suchen; diese bleibt in beiden Lösungen vollkommen dieselbe. Alles deutet darauf hin, dass die Ursache der Erscheinung in dem Kontakt zwischen Oberfläche des Krystalles und der umgebenden Lösung zu suchen ist.

Ob die von mir in dem Unterschied der Kapillarattraktion gesuchte Ursache der Oktaëderbildung wirklich die richtige ist, kann selbstverständlich nur durch das Experiment entschieden werden, indem man das kapillare Attraktionsvermögen der beiden Lösungen auf die beiden Krystallflächen des Steinsalzes untersucht. Vielleicht würden, wenn derartige Versuche uns gelingen möchten, wir auch dadurch einen Schritt weiter kommen, indem wir andere Lösungen, welche ähnliche Kapillaritätsunterschiede aufweisen, auch als ähnliche formbeeinflussende erkennen würden, und wir somit einen Leitfaden zu ihrer Entdeckung erhielten. So lange derartige Versuche uns fehlen, sind wir auf rein empirisches Probieren von möglichst verschieden zusammengesetzten Lösungen angewiesen.

Ich möchte noch darauf aufmerksam machen, dass ich es nicht für wahrscheinlich erachte, dass das *NaCl* in anders zusammengesetzten Lösungen in anderen Formen als Würfel und Oktaëder erscheinen werde, wie

[1]) Ein nicht krystallinischer Körper würde (vorausgesetzt, dass hierbei auch eine Richtung stärkster Nahrungsaufnahme existierte) sich abrunden. Ein Krystall kann dies natürlich nicht und muss sich abstumpfen durch eine andere Fläche.

z. B. in Rhombendodekaëdern oder Ikositetraëdern. Obwohl dies theoretisch als möglich erscheint, lehrt doch die Erfahrung, dass neben der am meisten beliebten Form (für *NaCl* der Würfel) nur noch selbständig der nächstbeliebten Form (für *NaCl* das Oktaëder) entstehen kann. Andere Formen scheinen — wenigstens selbständig — nicht auftreten zu können[1]). — Ich möchte zugleich noch darauf hinweisen, dass die im allgemeinen beliebteste Form (man könnte sie die „stabile" oder die „normale" nennen) nicht immer diejenige zu sein braucht, welche aus der rein wässerigen Lösung der Substanz entsteht.

Wenn die äussere Form — obwohl sie oft ganz entschieden abhängt von der inneren Krystallstruktur und dann sozusagen eine Äusserung derselben ist[2]) — dennoch oft stark beeinflusst wird von dem Kontakt zwischen der Krystalloberfläche und dem umgebenden Medium, welches die Nahrung anführt, so kann man natürlich eigentlich nur dann von einer normalen Form sprechen, wenn dieselbe unter allen Umständen z. B. aus dem

---

[1]) Das umgekehrte ist bekanntlich bei Alaun der Fall; hier ist der Oktaëder die gewöhnliche, der Würfel (welcher selbständig in schwach alkalischer Lösung entsteht) die nächst beliebte Form.

[2]) Nach meiner Ansicht ist nämlich durchaus nicht bloss das Krystallsystem und (bei nicht-regulären Krystallen) das Axenverhältnis (resp. die Krystallwinkel) eine Äusserung der inneren Struktur, sondern oft auch ganz entschieden der Krystallhabitus eine solche. Es wird dies wegen der leichten Habitusänderung verschiedener Körper nicht allgemein eingesehen. Dennoch betrachte ich die Thatsache, dass Jodkalium immer Würfel und niemals eine andere reguläre Form, wie z. B. Oktaëder, zeigt, ganz entschieden als eine Äusserung der inneren Struktur. Zwar kann diese Äusserung, wie z. B. bei *NaCl*, durch Änderung des umgebenden, nährenden Mediums in vereinzelten Fällen aufgehoben werden, dies spricht jedoch nicht dagegen, dass die würfelbildende Kraft besteht; und die grosse Schwierigkeit, mit welcher andere Formen als Würfel erhalten werden, spricht sogar sehr dafür. — Sowohl unter den künstlich im Laboratorium erzeugten Körpern, als unter den in der Natur vorkommenden Mineralien sind sehr stark in ihrem äusseren Habitus wechselnde Körper mehr Ausnahme als Regel. Der Kalkspat ist mit seinen äusserst zahlreichen Formen fast vereinzelt dastehend unter den Mineralien; Konstanz des Habitus kommt bei weitem mehr vor, was auch Ursache ist, dass wir die Mineralien gewöhnlich so sicher nach ihrer Krystallform bestimmen können, ohne die Winkel zu messen oder das Krystallsystem zu bestimmen. — Diese Äusserung der inneren Struktur in den äusseren Habitus mit der Spaltung in Verbindung zu bringen, ist — wie naheliegend dies auch scheinbar ist — sehr bedenklich. Zwar stimmt bei verschiedenen Körpern, wie Steinsalz, Dolomit, Bleiglanz, $NaNO_3$ etc. die gewöhnlich auftretende äussere Form mit der Spaltungsrichtung überein, bei zahlreichen anderen vorzüglich spaltbaren jedoch nicht, wie z. B. Kalkspat, Flussspat. Auch spricht hiergegen der Umstand, dass Körper mit ausgezeichneter Krystallisationskraft, wie Quarz und Alaun, fast keine Spaltbarkeit besitzen und muschlig wie Glas brechen.

Schmelzfluss, aus sehr verschiedenen Lösungen (von Wasser, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc.) oder sogar aus dem Dampf, wie bei Sublimation (Jod, Salmiak) entsteht. Bei einigen Substanzen, wie z. B. Jodkalium, wo man bis jetzt keine andere Form als den Würfel entdeckt hat[1]), scheint dies wirklich der Fall zu sein; bei Kochsalz, Alaun und vielen anderen Salzen scheint ebenfalls die aus der rein wässerigen Lösung entstehende Form die allgemein beliebte zu sein. — Bei Chlorammonium dagegen verhält sich die Sache wahrscheinlich anders. Durch Zufügung zahlreicher Substanzen in die Lösung erhält man nämlich den Salmiak in Würfeln, während die rein wässerige Lösung nur Trapezoëder und Skelette liefert. Man könnte diese Form fast als Ausnahme, die erstere als Regel betrachten, so dass — wie für die übrigen Alkalichloride — auch hier der Würfel die normale Form wäre.

2. Der Einfluss fremder Substanzen in der Lösung auf die Reinheit der ausgeschiedenen Krystalle.

Allgemein bekannt ist die Erscheinung, dass einige Salze, wie z. B. die Alaune, die Vitriole, das Natriumchlorat u. s. w. sich leicht in vollkommen reinen Krystallen abscheiden, oder dass diese höchstens nur mit einigen wenigen Mutterlaugeeinschlüssen verunreinigt sind, während Krystalle anderer Substanzen dagegen immer von Einschlüssen strotzen, wie dies z. B. sehr bekannt ist von Kalisalpeter, dessen Krystalle oft wie ein zelliges mit Wasser gefülltes Gewebe aussehen und beim Zerreiben oft zum nassen Brei werden.

Die Flüssigkeitseinschlüsse sind bisweilen sehr gross und ziemlich weit voneinander entfernt, so dass immerhin noch grosse Partien kompakter und absolut reiner fester Substanz zwischen ihnen auftreten; oft kommt es jedoch auch vor, dass diese Einschlüsse so zahlreich und klein sind, dass sie mit der stärksten Vergrösserung kaum aufzulösen sind. Der Krystall sieht dann bei auffallendem Lichte milchweiss, bei durchfallendem trübe und fast undurchsichtig aus und bietet fast nirgends klare Stellen, wo die reine krystallinische Substanz zu Tage tritt, und ist deshalb die Verunreinigung in dieser Form sehr störend.

Der Reichtum oder die Armut an Einschlüssen ist — wie jeder Chemiker wissen wird — bei den Krystallen keine zufällige Erscheinung, welche das eine Mal vorkommt und das andere Mal wegbleibt. Sie tritt

---

[1]) Nur war (wie ich nachträglich fand) ein einziger unter den zahlreichen zu der *KJ*-Lösung gefügten Körpern, das Bleijodid, imstande, Jodkalium in Oktaëdern krystallisieren zu lassen.

im Gegenteil sehr konstant auf, und man kann bei den meisten Salzen fast bestimmt sagen, ob man sie in klaren oder trüben Krystallen erhalten wird. So bilden die Alaune immer klare, dagegen Baryum- oder Bleinitrat und Kaliumjodat immer trübe Krystalle aus ihren neutralen wässerigen Lösungen.

Ebenso merkwürdig wie die Erscheinung der Verunreinigung selbst ist die, dass der Reichtum an Einschlüssen oft auffallend stark beeinflusst wird von anderen in der Lösung zugefügten Substanzen. Sehr stark wirken in dieser Beziehung gewöhnlich sowohl Säuren als Alkalien. Die HNO_3-Zufügung zur PbN_2O_6- oder BaN_2O_6-Lösung giebt wasserklare Krystalle. Ebenso wirkt oft auch HCl- resp. H_2SO_4-Zufügung zu Chloriden resp. Sulfaten. Noch stärker ist meistens die Wirkung starker Kali- resp. Natronlauge [1]), wie z. B. bei Chlorkalium und Chlornatrium deutlich ersichtlich ist.

Im allgemeinen glaube ich, dass man sagen kann, dass Salze aus ihren neutralen wässerigen Lösungen gewöhnlich in bedeutend trübere Krystalle anschiessen als aus ihren sauren oder alkalischen Lösungen (Ammoniak scheint dagegen im Gegensatz zu KHO und $NaHO$ auffallend wirkungslos [2])).

Man fragt sich aber, was wohl die Ursache solcher auffallenden und ziemlich konstant auftretenden Erscheinungen sein mag? Denken wir uns einen und denselben Krystall — z. B. eine oktaëdrische Platte von Bleinitrat — in eine neutrale und in eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung gelegt, wie kommt es dann, dass sich im zweiten Falle die Salzmoleküle als eine kompakte Schicht auf die Krystallplatte absetzen, während sie im ersteren Falle immer zahlreiche Mutterlaugeeinschlüsse einhüllen?

Es sei mir erlaubt, ehe ich diesen speziellen Fall eingehender betrachte, anzugeben, wie ich mir die Bildung eines Mutterlaugeeinschlusses im allgemeinen vorstelle.

Ein im Wachstum begriffener Krystall ist immer von einem Hof eben gesättigter Lösung umgeben. Dadurch, dass dieser Hof fort-

[1]) Es wird (obwohl dies nicht immer streng nötig ist), die zuzufügende Säure, resp. Base so gewählt, dass sie schon im Salze selbst vorkommt, damit chemische Umsetzungen vermieden werden.

[2]) Angesichts dieser Wirkungslosigkeit des Ammoniaks ist es wiederum als glücklicher Umstand zu bezeichnen, dass sehr oft die Ammoniaksalze aus ihren neutralen wässerigen Lösungen in bedeutend klareren Krystallen anschiessen, als die übereinstimmenden Kali- und Natronsalze (wie z. B. die wasserklaren Salmiakkryställchen gegenüber den trüben KCl- resp. $NaCl$-Krystallen beweisen), so dass Hinzufügung von Alkalien zu ersteren unnötig ist.

während aufs neue schwach übersättigt wird durch Berührung mit anderen übersättigten Teilen der Lösung, findet Wachstum des Krystalles statt. Die gelöste feste Substanz wandert sozusagen infolge der Diffusion durch den eben gesättigten Hof nach dem Krystall. Findet diese Diffusion durch den ganzen Hof gleichmässig statt, so lagert sich die feste Substanz ohne Unterbrechung auf die vorige Schicht ab. Findet aber — wie in Wirklichkeit wohl stets stattfindet — unregelmässige Diffusion statt, so entstehen Ströme übersättigter Lösung in dem gesättigten Hof[1]), welche den Krystall nur auf einigen Stellen berühren. In diesen Berührungsstellen findet Fortwachsung des Krystalles statt, die übrigen Stellen der Krystalloberfläche bleiben mit eben gesättigter — also inaktiver — Lösung in Kontakt und wachsen nicht fort. Wird eine derartige Stelle umgeben von andern, welche fortwachsen, so umhüllt die wachsende Substanz bald die stagnierende inaktive Flüssigkeit: es entsteht ein Mutterlaugeeinschluss.

Je regelmässiger die Diffusion stattfindet, also je regelmässiger die Übersättigung durch den Hof gesättigter Lösung sich fortbewegt, um so weniger werden Ströme im letzteren entstehen; die ganze Krystalloberfläche kommt dann ohne Unterbrechung mit einer Schicht übersättigter Lösung in Kontakt. Es erklärt dies, weshalb grosse Quantitäten Lösung (wie sie z. B. in chemischen Fabriken angewendet werden) und gleichmässige Temperatur nicht bloss grössere, sondern viel reinere Krystalle geben, als Versuche im kleinen (im Laboratorium), wobei Temperaturschwankungen bedeutender sind und durch die kleine Quantität Lösung nicht genügend abgeschwächt werden; es bilden sich eben viele unregelmässige Ströme in den Hof um den Krystall, und dies hat die Bildung zahlreicher Mutterlaugeeinschlüsse zur Folge.

Ich möchte gerade an dieser Stelle auf einen Umstand aufmerksam machen, welcher die Bildung zahlreicher und grosser Mutterlaugeeinschlüsse in den Krystallen sehr begünstigt. Es ist dies das häufige Vorkommen von Luftbläschen. Eine gesättigte Lösung eines Salzes kann eine ziemlich beträchtliche Quantität Luft[2]) gelöst enthalten. Verliert die

[1]) Ausser diesen Diffusionsströmungen (wobei also die Flüssigkeit des Hofes selbst in Ruhe bleibt und nur die gelösten Salzteilchen wandern) können noch echte Konvektionsströmungen stattfinden, wobei also der Hof wirklich durchbrochen wird durch von auswärts kommende Schliere übersättigter Lösung. — Auf obige Betrachtung hat jedoch dieser Unterschied keinen weiteren Einfluss.

[2]) Ob diese „Luft“ die Zusammensetzung der atmosphärischen hat, oder — was wahrscheinlicher — bedeutend mehr Sauerstoff und Kohlensäure enthält (weil diese Gase löslicher sind als der Stickstoff), ist hier natürlich Nebensache.

Flüssigkeit durch Verdampfung Wasser und durch Krystallisation Salz, so muss diese Luft sich ausscheiden. Sie entweicht jedoch leider nicht ganz mit dem Wasserdampf, sondern scheidet sich für einen grossen Teil als Bläschen ab, welche sich sehr fest an die ausgeschiedenen Krystalle heften und beim Weiterwachsen eingeschlossen werden. Das Heften der Bläschen an der Oberfläche ist sehr energisch, wie z. B. sich zeigt an in kohlensäurehaltiges Wasser eingetauchten Gegenständen, die sich bald mit zahlreichen Gasbläschen bedecken und ziemlich kräftige Bewegungen erleiden können, ehe die Bläschen loslassen. Denkt man sich ein derartiges Gasbläschen an der Oberfläche eines im Wachstum begriffenen Krystalles, so sieht man ein, dass um das Bläschen herum die Mutterlauge stagnieren bleibt und nicht leicht durch Ströme übersättigter Lösung verdrängt wird, so dass auf eine kleinere oder grössere Entfernung um das Gasbläschen herum kein Wachstum stattfinden kann und also notwendigerweise ein mehr oder weniger grosser Mutterlaugeeinschluss sich bilden wird, welcher natürlich durch die Krystallisation der um den Einschluss wachsenden Substanz oft einen polygonalen Umriss bekommt und einen sogenannten „negativen Krystall“ bildet.

Sehr hübsch lässt sich an vielen Krystallen wahrnehmen — z. B. an denen des Kochsalzes [1]) — wie die Gasbläschen sich allein an einer und derselben Seite der rechteckigen Einschlüsse befinden (Fig. 1), welche Seite natürlich die untere gewesen ist, so dass man hierdurch zugleich weiss, in welcher Richtung der Krystall gewachsen ist (nämlich in der des Pfeilchens [2])). — Weiter ist auch hierbei die schon längst an den Mineralien (z. B. den CO_2-Einschlüssen des Quarzes) bekannte Erscheinung zu beobachten, dass nicht der geringste Zusammenhang zwischen der Grösse des Gasbläschens und der Grösse des Flüssigkeitseinschlusses besteht, indem grosse Mutterlaugeeinschlüsse winzig kleine Gasbläschen führen können und gleich daneben grosse Blasen mit sehr

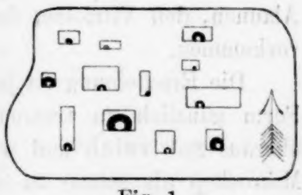


Fig. 1.

[1]) Am besten nimmt man die Erscheinung wahr an etwas grösseren Kochsalzkrystallen, wie man sie käuflich vom Chemikalienhändler bezieht, und bringt sie, zur Erhöhung der Durchsichtigkeit mit etwas Wasser benetzt, unter das Mikroskop.

[2]) Man soll natürlich nicht die umgekehrte Richtung annehmen, indem man meint, dass die Luftbläschen in den Flüssigkeitseinschlüssen alle nach oben gestiegen sind, was durch die Unbeweglichkeit der Gasbläschen beim Neigen des Krystalles in jeder Richtung bewiesen wird.

wenig Flüssigkeit vorkommen können. Es ist dies auch nach der oben gegebenen Erklärung natürlich: die Grösse der um das Gasbläschen stagnierenden Mutterlauge hängt von zufälligen Umständen ab. Herrscht grosse Ruhe, so wird sie gross sein können. Finden dagegen — z. B. durch zufällige Temperaturänderungen — Strömungen in der Flüssigkeit statt, so kann selbstverständlich nur eine dünne Schicht Lösung um das Gasbläschen haften bleiben, und erhält man eine Gasblase, welche fast den ganzen Raum des Einschlusses ausfüllt. Niemals wird man jedoch ein „trocknes“ Gasbläschen, d. h. eine unmittelbar von fester Substanz eingeschlossene Libelle antreffen.

Es ist somit nach obigem deutlich, welch einen fatalen Einfluss Gasbläschen auf die Reinheit der Krystalle ausüben, ja man kann fast sagen, dass beinahe jeder der grösseren Mutterlaugeeinschlüsse von einem Gasbläschen verursacht ist. Man würde deshalb aus luftfreien Lösungen (die z. B. dadurch zu erzielen wären, dass man die Krystallisation im Vakuum stattfinden liess, nachdem man vorher die Lösung tüchtig durch Auskochen von Luft befreit hatte) bedeutend reinere Krystalle erhalten können, obwohl natürlich das Einschliessen von Mutterlauge hierdurch nicht ganz verhindert werden kann, weil diese Erscheinung nicht ausschliesslich durch die Luftbläschen bedingt wird.

Alles, was hier oben gesagt ist, bezieht sich auf die Bildung der grösseren, vereinzelten Mutterlaugeeinschlüsse, z. B. wie sie in den Alaunen, den Vitriolen, dem Glaubersalz, dem Soda, dem Salpeter etc. vorkommen.

Die Erscheinung ist jedoch — wie schon früher gesagt — in dieser Form gänzlich zu trennen von derjenigen, wobei die Einschlüsse so überaus zahlreich und winzig klein sind, dass sie kaum unter dem Mikroskop als solche zu erkennen sind. Die Substanz ist dann trübe und milchweiss, so dass man sie fast mit einer Emulsion fester und flüssiger Substanz vergleichen könnte.

Dass letztere Art von Verunreinigung nicht bloss im Grad von der vorigen differiert, sondern eine vollkommen verschiedene ist, beweist auch die Thatsache, dass hier die äusserste Sorgfalt bei der Züchtung zu keinen klaren Krystallen führt. Nimmt man z. B. eine Substanz wie das jodsaure Kalium, so erhält man auch bei ansehnlichen Quantitäten Lösung und der grössten Ruhe und Temperaturkonstanz immer dieselben trüben Kryställchen.

Hier kann auch die vorhergegebene Erklärung der Entstehung der Einschlüsse nicht gelten; die zahlreichen winzigen Einschlüsse sitzen hier

— wie unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung ersichtlich ist — so gleichmässig und dicht gedrängt, dass hier die unregelmässigen Diffusions- oder Konvektionsströmungen durch den Hof gesättigter Lösung nicht die Ursache der Erscheinung sein können[1]). — Ebensowenig sind hier die winzigen Einschlüsse von Gasbläschen verursacht; abgesehen davon, dass eine derartige reichliche Bildung von Gasbläschen sehr unwahrscheinlich sein würde, kann man schon bei starker Vergrösserung sehen, dass die kleinen Einschlüsse homogen sind.

Was in diesem Falle — und hiermit kehren wir wiederum zu dem früheren Beispiele der Bleinitratplatte in neutraler und saurer Lösung zurück — die eigentliche Ursache der starken Einschlussbildung ist, ist mir nicht klar, indem ich mir bis jetzt noch keine deutliche Vorstellung machen kann, wie diese starke Trübung entsteht. Ich vermute jedoch, dass hier die Kapillarattraktion zwischen Mutterlauge und Krystalloberfläche (das Benetzungsvermögen) eine Rolle spielt. Das Ausbreitungsvermögen von Flüssigkeiten über eine ebene Platte, wie z. B. eine Krystallfläche darstellt, nimmt im allgemeinen um so mehr ab, je grösser die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit ist. Wir wissen, dass sowohl Kalilauge als freie Säuren kleinere Kapillaritätskonstanten besitzen als Wasser und neutrale Salzlösungen:

Kalilösung	3.5 (ungefähr)
Salpetersäure	6·0
Schwefelsäure	6·6
Salzsäure	7·0
Ammoniak	—
Kupfervitriollösung	—
Wasser	7·6
Salmiaklösung	—

Es scheint also das stärkere „Haften“ der stark sauren und stark basischen Salzlösungen an festen Körpern in Vergleich mit den neutralen einen Einfluss auf das reichliche Einschliessen von Mutterlauge beim Wachsen der Krystalle zur Folge zu haben.

Auch die ziemlich grosse Konstante des Ammoniaks ist vielleicht in Übereinstimmung mit der schon vorher erwähnten Wirkungslosigkeit des NH_3 zur Erzeugung klarer Krystalle.

[1]) Ein weiterer Beweis für den grundverschiedenen Charakter beider Erscheinungen ist die Thatsache, dass die grossen isolierten Einschlüsse nicht durch Zufügung anderer Substanzen in der Lösung zu vermeiden sind. Körper wie Alaun, Vitriol, Soda, Salpeter etc. können nur durch sorgfältiges Züchten und grosse Lösungsmengen rein erhalten werden. Zufügung anderer Substanzen hat keinen merkbaren Einfluss. — Die milchweissen Krystalle sind dagegen oft sehr empfindlich gegen Zufügung von Säuren und Alkalien zu der Lösung.

Ein gewisser Parallelismus zwischen Kapillaritätskonstante der Mutterlauge und ihrer Fähigkeit zur Bildung klarer Krystalle scheint also nach meiner Ansicht vorhanden zu sein, obgleich die eigentliche Vorstellung der Wirkung uns fehlt und die Erscheinung wahrscheinlich auch kompliziert wird durch die kapillaren Eigenschaften der verschiedenen Krystalloberflächen selbst.

Ich möchte auch noch bemerken, dass hier wiederum die Viskosität der Lösung von keinem oder nur geringem Einfluss ist. Man könnte nämlich meinen, dass die Einschlussbildung befördert würde durch das „Kleben“ von Teilchen der Lösung an der Krystalloberfläche. Dass dies jedoch nicht so ist, kann man z. B. dadurch beweisen, dass eine salpetersäurehaltige PbN_2O_6-Lösung mit Leim oder Glycerin verdickt klare Krystalle giebt, während die nicht verdickte neutrale wässerige Lösung, welche bedeutend dünnflüssiger ist, trübe Krystalle liefert.

Schliesslich will ich noch hinweisen auf die Thatsache, dass sehr oft trübe Krystalle zugleich auch klein sind, während Substanzen, die in grossen Krystallen auftreten, sich auch rein abscheiden, so dass man einen gewissen Zusammenhang zwischen den Ursachen der Grösse und der Reinheit von Krystallen unbedingt vermuten dürfte. Ohne zahlreiche Ausnahmen ist jedoch die Regel durchaus nicht: Chlorammonium bildet kleine, jedoch äusserst reine, Baryum- und Bleinitrat (in neutralen Lösungen) grosse und trübe Krystalle. Derartige Ausnahmen liessen sich durch zahlreiche vermehren.

Auch auf den vielleicht sich dem Geist aufdrängenden Zusammenhang zwischen Schnelligkeit des Wachstums und Stärke der Verunreinigung sei hier hingewiesen, indem sozusagen der Krystall durch das rasche Wachsen keine Zeit gehabt hat sich von der adhärierenden Mutterlauge zu befreien und dieser deshalb eingeschlossen wurde. — Ohne Einfluss ist dieser Umstand jedenfalls nicht, wie z. B. die bisweilen zu beachtende Erscheinung, dass Krystalle im Zentrum (wo sehr rasches Wachstum stattgefunden hat) trübe und an der Peripherie (bei langsamerem Substanzabsatz) klar sind. Im allgemeinen legt dieser Umstand jedoch zu wenig Gewicht in die Schale und erklärt jedenfalls die nicht wegzuleugnende Thatsache nicht, dass einige Substanzen immer vollkommen klare, andere vollkommen trübe Krystalle liefern.

3. Der Einfluss fremder Beimischungen auf die Grösse der ausgeschiedenen Krystalle.

Jedem ist es bekannt, wie ausserordentlich die Krystalle verschiedener Substanzen in der erreichbaren Grösse abweichen. Während wir einige

Salze, wie die Alaune und Vitriole, leicht in faustgrossen Krystallen erhalten können, kommen andere, wie Chlorammonium, fast nicht über mikroskopische Dimensionen heraus, ungeachtet aller Mühe, die man sich bei der Züchtung giebt.

Ich glaube sogar, dass sich die Regel aufstellen liesse: Alle krystallinische Substanzen haben unter gleichen Umständen bei der Züchtung jede für sich ein bestimmtes Maximum der Grösse ihrer Krystalle.

Stellt man eine Krystallisierschale mit konzentrierter wässeriger Chlornatriumlösung und eine zweite mit dem gleichen Volum einer konzentrierten wässerigen Lösung von chlorsaurem Natrium nebeneinander, so dass die Umstände (wie Zeit, Ruhe, Temperatur, Verdampfungsgeschwindigkeit, Volum der Mutterlauge) dieselben sind, so wird man das Chlornatrium höchstens in Würfelchen von 1 mm Seitenlänge, das $NaClO_3$ dagegen leicht in Würfeln von 1 cm erhalten können. Ob man diesen vergleichenden Versuch im gewöhnlichen Laboratorium bei ziemlich wechselnder Temperatur oder im kühlen Kellerraum macht, hat verhältnismässig wenig Einfluss auf den grossen Kontrast im Volum der beiden Arten von Krystallen. Zwar werden im Keller sowohl die $NaCl$- als die $NaClO_3$-Würfel ein wenig grösser werden; man wird jedoch bald einsehen, dass dieser günstige Effekt der Temperaturkonstanz auf die erreichbare Grösse der Krystalle bald erschöpft ist, und man kann nicht anders als die zwei Thatsachen konstatieren: 1. Die $NaClO_3$-Würfel werden immer (sowohl unter günstigen als ungünstigen Umständen) bedeutend grösser sein (vielleicht ungefähr 10mal in der Längedimension) als die $NaCl$-Würfel, und 2. die Würfel beider Salze haben unter gleichen Umständen ein Maximum der Dimension, das sie nicht überschreiten können. Sobald ein $NaCl$-Würfel die Grösse von ca. 1 mm erreicht hat, scheint es die anziehende Kraft auf andere $NaCl$-Moleküle der Lösung verloren zu haben, und diese scheiden sich lieber als ein neues Würfelchen ab, das ebenfalls anwächst bis zu höchstens 1 mm, und auch dann wiederum keine weitere Krystallisationskraft zu besitzen scheint. — Dasselbe gilt ebenso gut vom $NaClO_3$: auch hier scheinen die Würfel, sobald sie die Grösse von ungefähr 1 cm erreicht haben, nicht mehr wachsen zu können, es bilden sich viel lieber neue Krystalle.

Dass man das Maximum nicht mathematisch genau angeben kann, sondern sich mit einer ungefähren Andeutung der Durchschnittsdimensionen, z. B. wie „1—2 cm Seitenlänge", begnügen muss (was besonders bei den nicht-regulären säulen- oder tafelförmigen Krystallen auftritt),

ist durchaus kein Hindernis zur Annahme des Dimensionsmaximums, weil die Kontraste gewöhnlich auffallend genug sind, um uns hiervon zu überzeugen. — Man kann als Maximum entweder die Grösse vereinzelter, zufälligerweise abnormal grosser Krystalle, wie sie bisweilen in Lösungen entstehen, betrachten, oder (was nach meiner Ansicht zweckmässiger ist) ein mittleres Maximum annehmen, was man am besten durch rohe Schätzung der Dimensionen zahlreicher grösserer Krystalle erhält. Ganz genau in Zahlenmass ist ein derartiges Maximum nicht auszudrücken, und erweisen Versuche in dieser Richtung sich bald als erfolglos: man muss sich mit einer Schätzung, die man erst nach zahlreichen Wiederholungen der Krystallisationen sicher erhält, begnügen. Jedoch auch mit diesem primitiven Mittel überzeugt man sich bald wegen der oft ganz enormen Differenzen bei verschiedenen Salzen, dass ein Maximum existieren muss.

Ausserdem überzeugt auch die folgende einfache Überlegung uns von der Notwendigkeit der Existenz eines solchen: Ohne ein derartiges Maximum würden wir ja alle Krystalle in beliebig grossen Dimensionen züchten können, denn obgleich zwar die Krystalle eines Körpers rascher wachsen als die eines anderen, so würden wir, wenn wir nur genügend grosse Quantitäten Lösung und gehörig lange Zeit anwenden, alle krystallisationsfähige Körper in beliebige, z. B. hausgrosse Krystalle züchten können. Dies ist jedoch ganz bestimmt nicht der Fall. Jeder wer sich — wie ich — jahrelang fortwährend mit Krystallisationen beschäftigt hat, ist vollkommen durch die sich fast immer gleichbleibenden Maximaldimensionen der Krystalle einer selben Substanz, ungeachtet der günstigsten Umstände, wie grosse Lösungsvolume und sorgfältigster Pflege, überzeugt davon, dass die Krystalle nicht über eine gewisse Grösse hinaus gezüchtet werden können. Ausserdem führt die Beobachtung jeder Sammlung von Krystallen, sowohl von künstlichen im Laboratorium gezüchteten Körpern als von in der Natur gebildeten Mineralien, uns immer zu der Ansicht, dass es ein bestimmtes Maximum für die Krystalle jeder Substanz giebt, welches nicht überschritten werden kann.

Man soll sich hierbei durchaus nicht irre führen lassen von der Thatsache, dass die Krystalle in der Natur grösser werden als im Laboratorium, z. B. dass die Stassfurter Steinsalzkrystalle oft mehrere Centimeter grosse Würfel bilden, wie sie unmöglich im Laboratorium dargestellt werden können. Auch bei Züchtung in der Natur (wo die Umstände viele millionenmale günstiger sind als im Laboratorium), hat man keine unbegrenzten Dimensionen; auch hier besteht ein Maximum, obwohl dies

vielmal grösser ist als das Laboratoriummaximum. Und ein ähnlicher starker Unterschied wie zwischen dem *NaCl*- und $NaClO_3$-Würfel im Laboratorium würde, wenn letzteres Salz als Mineral vorkommen könnte, wahrscheinlich auch zwischen den natürlich gebildeten Krystallen beider Körper existieren.

Die Ursache, weshalb man bis jetzt ein derartiges Maximum nicht angenommen hat, liegt vielleicht in der folgenden Argumentation, welche man — wie auch früher ich selbst — sich wohl immer stillschweigend macht: die in chemischen Fabriken dargestellten Krystalle übertreffen die im Laboratorium gezüchteten in der Grösse; viele der in der Natur vorkommenden Minerale, wie z. B. Quarz, haben noch viel grössere Dimensionen als die Industriekrystalle; ergo wird man, wenn man nur gehörige Zeit und Sorgfalt anwendet und immer grössere Lösungsvolume gebraucht, alle Substanzen in beliebig grosse Krystalle erhalten können. — Diese Argumentation ist jedoch unrichtig, weil nicht darauf geachtet wird, dass die Umstände (besonders das Volum der Lösung) in stets stärkerem Masse günstiger werden müssen, um die Dimensionen des Krystalles ein wenig zu vergrössern, so dass die Annahme eines Maximums unvermeidlich ist.

Was die Ursache des starken Kontrastes des Maximums für verschiedene krystallinische Körper betrifft, so muss man diese durchaus nicht in dem Unterschied in Löslichkeit der betreffenden Körper suchen, denn trotzdem bekanntlich schlecht lösliche Körper kleine Krystalle liefern, tritt die Erscheinung des sehr abweichenden Dimensionsmaximums ebenso stark auf bei Körpern, die ungefähr gleiche Löslichkeit besitzen.

Obwohl im allgemeinen eine mittlere Löslichkeit (also zwischen 10 und 100 Teile Salz auf 100 Teile Wasser) bei gewöhnlicher Temperatur (20° C.) am günstigsten ist für die Bildung grosser Krystalle, so giebt es doch zahlreiche Körper, die bei dieser günstigen Löslichkeit dennoch nur kleine Krystalle liefern.

Chlorammonium (37)[1]), Chlorkalium (35), Kaliumnitrat (31) und Kupfervitriol (42) sind ungefähr gleich löslich, dennoch bilden die beiden ersten Salze sehr kleine, die beiden letzten sehr grosse Krystalle.

Glaubersalz (60), Natriumnitrat (85), Ammoniumsulfat (76) besitzen ungefähr gleiche Löslichkeit, dennoch vermag nur das erste sehr

[1]) Die Zahlen bedeuten Gewichtsteile Salz in 100 Gewichtsteilen Wasser bei 20°. Eigentlich soll die Löslichkeit für unseren Zweck in Volumteilen ausgedrückt werden. Obwohl die Zahlen hierdurch einigermassen geändert werden, bleiben die starken Kontraste bestehen.

grosse, das zweite mittlere und das dritte nur ziemlich kleine Krystalle zu bilden.

Unter den schlechter löslichen Salzen haben Borax (8), Kaliumbichromat (12), Alaun (15), Kaliumsulfat (11) und Kaliumchlorat (8) ungefähr ähnliche Löslichkeit, dennoch bilden die drei ersten sehr grosse, das K_2SO_4 mittelgrosse und das $KClO_3$ kleine Krystalle.

Unter den sehr stark löslichen Salzen lassen sich die Sulfate von Mg und Zn leicht in grosse Krystalle züchten, die Nitrate dieser Metalle dagegen nicht. Ähnliche Unterschiede bestehen zwischen Ferrosalzen (die meistens gut) und Ferrisalzen (die fast immer schlecht krystallisieren), ohne dass bedeutende Löslichkeitsdifferenzen imstande sind, die starken Abweichungen in den Krystalldimensionen zu erklären.

Oft wird in Lehrbüchern die Bildung von übersättigten Lösungen als Bedingung für die Bildung grosser Krystalle angegeben.

Obwohl dieser Umstand ohne Zweifel oft günstigen Einfluss ausübt, wie bei Alaun, Glaubersalz, Bittersalz, Natriumhyposulfit etc., ist hierin nicht die Ursache der verschieden grossen Dimensionen zu suchen, denn obwohl nach Jeannel[1]), Tomlinson[2]) und andern wasserfrei krystallisierende Salze nicht imstande sein sollen, übersättigte Lösungen zu bilden, trifft man dennoch hierunter verschiedene an, die sehr grosse Krystalle bilden, wie Kaliumnitrat, Natriumchlorat, Kaliumbichromat etc.[3]).

Dagegen bildet z. B. Natriumchlorid, welches die Erscheinung der übersättigten Lösung deutlich zeigt, durchaus keine grossen Krystalle.

Jedoch sogar in der Voraussetzung, dass Übersättigung der Lösung die Bildung grosser Krystalle begünstigt, können wir der Annahme eines Dimensionsmaximums nicht entgehen, denn wenn wir auch einen Krystall immer mit stark übersättigter Lösung in Berührung lassen — was also äusserst günstig für die Fortwachsung ist — so können wir ihm dennoch nicht hierdurch ad infinitum vergrössern, sondern würden bald spüren, dass auch für diesen günstigen Umstand eine Grenze der Krystallgrösse existiert.

Es wird dies, wie schon vorher bemerkt, von vielen Chemikern nicht eingesehen, indem sie meinen, dass man bei gehöriger Pflege gut

---

[1]) Compt. rend. **62**, 37. [2]) London R. Soc. Proc. **16**, 403.

[3]) Die Übersättigung wird hier wahrscheinlich nicht ganz fehlen, sondern nur eine äusserst geringe sein, weil man sich ohne Übersättigung wohl kaum Krystallisation denken kann. — Auch ist noch zu bemerken, dass einige wasserfreie Salze allerdings übersättigte Lösungen bilden, dass diese jedoch durch Hydratbildung (z. B. $NaCl + 2Aq$) bedingt sind.

krystallisierende Salze in beliebig grossen Individuen züchten kann, weil die Krystalle, welche in chemischen Fabriken von gut krystallisierenden Körpern, wie die Alaune, die Vitriole, $K_2Cr_2O_7$ etc. dargestellt werden, und wie sie oft in Ausstellungen chemischer Produkte zu sehen sind, bedeutend grössere Dimensionen haben, als die im Laboratorium gezüchteten. Dennoch wird jeder chemische Fabrikant überzeugt sein, dass es auch für die bestkrystallisierenden Substanzen Dimensionsmaxima giebt, über die er auch bei den günstigsten Umständen und sorgfältigster Pflege nicht hinaus kommen kann.

Die Erscheinung ist dennoch ziemlich rätselhaft, indem man gerade das Gegenteil erwarten würde, nämlich dass, je grösser der Krystall ist, um so stärker die Anziehungskraft auf Moleküle der Lösung sein sollte, wenn diese Kraft pro Quadrateinheit der Oberfläche konstant blieb und deshalb die Totalanziehung der ganzen Oberfläche immer bedeutender werden sollte.

Es scheint jedoch wirklich, dass die attraktorische Kraft der Krystalloberfläche auf die Moleküle der Lösung erschöpft ist, sobald der Krystall eine gewisse Grösse erreicht hat, also dass die Oberfläche dann inaktiv wird. Es macht fast den Eindruck, als ob der Krystall allmählich eine gewisse Haut erhält.

Es können grosse Krystalle mit einer stark übersättigten Lösung in Berührung sein, ohne durch Fortwachsen die Übersättigung aufzuheben. Ich habe mehrmals beobachtet, wie eine Alaun- oder Bittersalzlösung, in welche grosse Krystalle (z. B. von über 1 cm Seitenlänge) sich abgeschieden hatten und tagelang mit derselben in Berührung gelassen waren, sehr stark übersättigt war. Brachte man eine Metallspitze (z. B. eine Messingpinzette) in die Lösung, so fiel ein förmlicher Regen kleiner Krystalle in der ganzen Lösung nieder, und bald waren sowohl der Boden des Gefässes als die grossen Krystalle bedeckt von einer ansehnlichen Schicht dieser Kryställchen, die auch bald anwuchsen und so die Lösung rasch ihrer Übersättigung beraubten. — Die bisweilen gegebene Erklärung, dass die grossen Krystalle durch eine Schicht gesättigter Lösung von der übersättigten getrennt sind, ist bei der langen Zeit, dass die Krystalle in der Mutterlauge waren (verschiedene Tage) hier nicht anzunehmen. Diffusion und von Temperaturschwankungen hervorgerufene Strömungen in der Flüssigkeit lassen die Existenz einer derartigen stagnierenden verdünnteren Schicht (welche ausserdem durch ihre geringere Dichte bald nach oben steigen würde) nicht zu. Die Thatsache, dass die grossen Krystalle inaktiv sind in der stark übersättigten Lösung, ist nach meiner Ansicht nicht zu leugnen.

Dass die Inaktivität der Oberfläche zunimmt mit der Grösse des Krystalles, steht auch im Zusammenhang mit der allgemein bekannten Erscheinung, dass die Wachstumsgeschwindigkeit, welche — wie man fortwährend bei mikroskopischer Beobachtung von Krystallisationen wahrnehmen kann — im Anfange (also direkt nach dem Entstehen) unglaublich gross ist[1]), sehr rasch abnimmt und bald kaum mehr direkt zu beobachten ist[2]). Dass auch hier die Erklärung einer Schicht erschöpfter (d. h. eben gesättigter) Lösung nicht ausreicht, ergiebt sich daraus, dass, wenn man durch Neigen des Objektglases die Krystalle in der Lösung hin und her rollen lässt, keine Vergrösserung derselben entsteht.

Denken wir uns die Änderung der Wachstumsgeschwindigkeit mit der Zeit graphisch dargestellt, indem man diese Geschwindigkeit $\frac{dV}{dt}$

[1]) Ehrenberg verglich die Anfangsgeschwindigkeit des Krystallwachstums sogar mit der einer Flintenkugel. Das erste Anwachsen gleich nach dem Entstehen eines Krystallpunktes geschieht mit Blitzschnelle und ist sogar mit der stärksten Vergrösserung des Mikroskops nicht zu verfolgen, was ja bekanntlich die Ursache ist, dass wir noch vollkommen im unklaren sind über die ersten Anfänge der Krystallisation.

[2]) Weder der Einwand, dass der äusserst rasche Wachstum der eben entstandenen Krystalle nur ein scheinbarer, nämlich durch die Vergrösserung des Mikroskops bedingte, ist, noch derjenige, dass der Unterschied in Wachstumsgeschwindigkeit zwischen kleinen und grossen Krystallen deshalb nur so gross erscheint, weil die Oberflächen der Krystalle so stark differieren, so dass dieselbe Substanzvermehrung, welche bei den kleinen Krystallen eine ansehnliche Dimensionsvergrösserung hervorruft, bei den grossen Krystallen eine kaum spürbare dünne Schicht bildet, können uns den Glauben an eine rasche Abnahme der Krystallwachstumsgeschwindigkeit rauben. Den ersten Einwand kann man dadurch widerlegen, dass man zwar unter dem Mikroskop die Wachstumsgeschwindigkeit (ebenso wie jede lineare Dimension) 100—500 mal vergrössert sieht, dass man jedoch schon bei einer und derselben Vergrösserung die rasche Geschwindigkeitsabnahme beobachten kann: nach einer äusserst schnellen Erreichung einer gewissen Grösse scheint der Krystall nicht oder nur äusserst langsam fort zu wachsen. (Dasselbe lässt sich ja auch makroskopisch bei gewöhnlichen Krystallisationen in Bechergläsern oder Krystallisierschalen im Laboratorium beobachten: oft erreichen Krystalle in einer Nacht Dreiviertel ihrer Dimensionen und wachsen nur äusserst langsam zu der vollen Dimension.) — Den zweiten Einwand kann man auch ganz einfach entkräften durch die Behauptung, dass, wenn die rasche Geschwindigkeitsabnahme nur eine scheinbare war (verursacht durch die Vergrösserung der Oberfläche), und in Wirklichkeit sich ungefähr gleich blieb, man unvermeidlich zu ungeheuren Dimensionen der Krystalle kommen müsste, wenn man sie nur gehörig lange Zeit in der Mutterlauge liegen lässt, was jedoch erfahrungsgemäss nicht der Fall ist. — Wie man sieht, kann man die Annahme eines Dimensionsmaximums oder eines Inaktivwerdens der Krystalle nicht umgehen.

(V = Volum des Krystalles, t = Zeit) als Ordinate und die Zeit t als Abscisse aufträgt, so würde man eine steil abwärts steigende Kurve erhalten, welche sich bald der Abscissenaxe asymptotisch nähern würde.

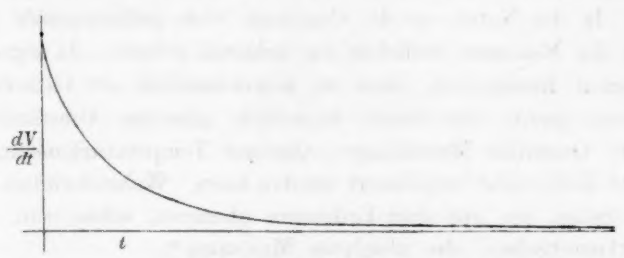


Fig. 2.

Die Wachstumsgeschwindigkeit wird allmählich so klein, dass sie praktisch gleich null wird. Die Vergrösserung des Krystalles wird immer schwieriger, je grösser er wird, und er braucht hierzu immer stärker übersättigte Lösungen, so dass schliesslich ein Punkt erreicht wird, wo sich viel lieber ein neuer Krystall bildet, als dass der alte fortwächst. Durch diese Bildung neuer Krystalle und ihr rasches anfängliches Wachstum ist jedoch die Übersättigung bald vollkommen aufgehoben und hiermit dem weiteren Wachstum des alten Krystalles eine Grenze gesetzt.

Diese praktische Grenze wird bedingt durch äussere Umstände (Volum der Mutterlauge, Temperaturkonstanz etc.). So wird bei sehr kleinem Volum, z. B. ein Tropfen unter dem Mikroskop, die Grenze bald erreicht; in Krystallisierschalen, also z. B. $^1/_2$ Liter, ist sie grösser; bei Anwendung grosser Mengen, z. B. mehrerer Kubikmeter Lösung, wiederum grösser; in der Natur (im Innern der Erdkruste), wo die Umstände fast ideal günstig sind, noch grösser. Aber für jeden dieser Umstände existiert ein Maximum der Grösse [1]). Man sieht auch, dass

[1]) Sehr lehrreich ist folgender Versuch: Legt man einen grossen Würfel von Stassfurter Steinsalz (z. B. von 1—2 cm Kantenlänge) in eine gesättigte Chlornatriumlösung, deren Volum ca. 1 Liter beträgt, so wächst er auch bei der grössten Ruhe und Temperaturkonstanz, die man im Laboratorium erreichen kann, nicht mit parallelen Schichten weiter, sondern es findet eine warzige Umkrustung des grossen Würfels mit zahlreichen kleinen $NaCl$-Würfelchen statt, deren jeder nur höchstens 1 mm erreicht. Der grosse $NaCl$-Würfel ist inaktiv geworden für Laboratoriumumstände: das Dimensionsmaximum für diese Umstände (ca. 1 mm) ist weit überschritten. Um diesen grossen Steinsalzkrystall glattflächig fortwachsen zu lassen, würden wir ihn wiederum in die Tiefe der Stassfurter Salzlager zurückbringen müssen, wo bei den äusserst günstigen Umständen, die dort herrschen, das Dimen-

dieses Dimensionsmaximum viel langsamer wächst, als die Günstigkeit der Umstände; werden diese tausendmal günstiger, z. B. wenn man anstatt mit einem Kubikdezimeter Lösung mit einem Kubikmeter arbeitet, so wird das Dimensionsmaximum vielleicht nur zweimal grösser werden. In der Natur, wo die Umstände viele millionenmale günstiger sind, ist das Maximum vielleicht nur zehnmal grösser. Ja sogar scheint alles darauf hinzuweisen, dass es wahrscheinlich ein theoretisches Maximum giebt, das durch unendlich günstige Umstände (unbeschränkte Quantität Mutterlauge, absolute Temperaturkonstanz, unbeschränkte Zeit) nicht vergrössert werden kann. Wahrscheinlich sind wir bei Mineralien, die aus dem Erdinnern stammen, schon sehr dicht bei diesem theoretischen oder absoluten Maximum[1]).

Das Naturmaximum für Quarz wird repräsentiert durch die bekannten fast mannshohen und -dicken Bergkrystalle aus der Schweiz und Madagaskar; viel (z. B. 10 mal) grösser wird man sie nicht in der Natur finden können. Beryll, Flussspat, Kalkspat kommen in Grösse dem Quarz am nächsten.

Bei anderen Mineralien ist das erreichbare Maximum viel kleiner, obgleich die Umstände nicht ungünstiger sind und das Material in der Natur genügend vorhanden ist, wie z. B. die Zeolithe, die Eisenerze etc.[2])

Die Erscheinung, dass (im Laboratorium) ein millimetergrosser Alaunoktaëder rasch fortwächst, während ein faustgrosser Oktaëder inaktiv bleibt, kann fast nicht anders erklärt werden, als dadurch, dass die Oberfläche beider verschieden geworden ist. Ein grosser Krystall ist nicht bloss die

sionsmaximum höher liegt. — Ein ähnlicher Versuch ist auch mit einem grossen Chlorkalium (Sylvin)-Würfel, welchen man in KCl-Lösung bringt, zu wiederholen und hat ein gleiches Resultat. — Ganz anders verhält sich dagegen ein Alaunkrystall der gleichen Grösse (also ein Oktaëder von 1 bis 4 ccm Inhalt). Es wächst dieser, in eine gesättigte Alaunlösung (ca. 1 l) gebracht, ganz ebenflächig fort.

[1]) Man könnte also — wenn man will — bei den krystallinischen Körpern von einem mikroskopischen Maximum, einem Laboratoriumsmaximum, einem Fabriksmaximum, einem Naturmaximum und einem theoretischen Maximum sprechen.

[2]) Ich mache nur noch besonders aufmerksam, dass eben diese grossen Bergkrystallsäulen uns leicht den Glauben an ein Dimensionsmaximum der Krystalle rauben könnten, indem man meint, dass, wenn schon das schlecht lösliche SiO_2 zu solchen riesigen Dimensionen anwachsen kann, dies um so mehr bei gut löslichen Körpern der Fall sein soll, wenn sie nur unter ähnlichen günstigen Umständen wären. Dieser Schluss ist dennoch nicht richtig, denn die viel löslicheren Mineralien, wie Steinsalz, Gyps, Zeolithe etc. erreichen lange nicht ein derartiges Maximum in ihren Krystallen.

n-fache Vergrösserung eines kleinen, wie z. B. ein grosser Glaswürfel wirklich die Vergrösserung eines kleinen ist, sondern die Oberfläche des grossen Krystalles hat ganz andere Eigenschaften wie die des kleinen, was sich am deutlichsten darin zeigt, dass sie in einer gesättigten Lösung inaktiv geworden ist.

Was die Ursache dieser Erscheinung betrifft, so habe ich im Anfange wirklich gedacht, dass der Krystall eine Art „Haut“ oder Oberflächenschicht bekäme, wie es z. B. bei Flüssigkeitstropfen oder bei rasch abgekühltem Glas vorkommt, und wie es wahrscheinlich nach Quincke jeder feste Körper zeigen wird, so dass immer die Oberfläche andere Eigenschaften besitzt als die inneren Teile.

Ich wurde um so mehr verführt, eine derartige Haut anzunehmen, als einige Erscheinungen darauf hinzuweisen scheinen; z. B. die von Klocke[1]) gemachte Beobachtung, dass ein Alaun-Krystall, in reines Wasser gelegt, sich mit zahlreichen Ätzfiguren bedeckte, die jedoch bald verschwanden, ohne dass beim weiteren Lösen neue gebildet wurden. Auch nach dem Herausnehmen und Abtrocknen solcher ihrer Oberfläche beraubten Krystalle gelang es dem genannten Forscher nach keinem Verfahren mehr, noch einmal Ätzfiguren auf ihnen hervorzurufen. Es scheint hier also die Oberfläche andere Eigenschaften zu besitzen, als das Innere der Krystalle.

Bei näherem Einsehen ergab sich jedoch bald, dass die Annahme einer derartigen Haut nicht genügend ist: das Zunehmen der Inaktivität der Krystalloberfläche mit den Dimensionen würde bei dieser Annahme eine immer dicker werdende Haut verlangen, was schwerlich in Wirklichkeit der Fall sein kann.

Eine bessere Erklärung der Erscheinung liefern uns — glaube ich — die Spannungserscheinungen, welche in den Krystallen vorkommen.

Bei vielen Chemikern herrscht noch die Ansicht, dass ein Krystall ein sehr ruhiges Gleichgewicht darstellt; dass man z. B. ein Alaunoktaëder als ein mathematisches Gebilde auffassen kann, wo vom Zentrum bis zur Peripherie die strengste Parallelität zwischen den zusammenstellenden elementaren Oktaëdern (die Krystallmoleküle) herrscht. Die mit Vorliebe in den letzten Jahren betriebenen krystallographisch-optischen Forschungen haben uns gezeigt, dass diese Vorstellung eine irrige ist: in fast jedem Krystall scheinen Spannungen vorzukommen.

Oft sind diese sehr stark, so dass einige Krystalle, wie die von Diamant und Beryll[2]), bisweilen plötzlich in viele Stücke zerspringen, oder dass, wie

[1]) Zeitschr. f. Krystall. 2, 127. [2]) Von Arzruni beobachtet.

v. Hauer bei seinen zahlreichen Krystallisationsversuchen beobachtete, die Krystalle einiger Substanzen immer Sprünge zeigen. Oft ist jedoch die Spannung nicht gross genug, um diese zu bilden, und entstehen nur die sogenannten „optischen Anomalien[1])". In vielen Fällen wird vielleicht die innere Spannung nicht gross genug sein, um sogar diese zu zeigen.

Denkt man sich einen Krystall, der vom Zentrum aus strahlende Sprünge zeigt, von einer auswendigen Kraft (z. B. einem um die Peripherie geschnürten Band) umschlossen, so dass die klaffenden Spalten geschlossen sind, so wird im Krystall jetzt eine starke Spannung herrschen, welche an der Peripherie am grössten und im Zentrum am geringsten sein wird. Eine ähnliche Spannung wird auch in dem freien Krystall herrschen, wenn man diesen beobachtet, ehe sich die Sprünge gebildet haben. Die Folge dieser Spannung wird sein, dass eine Krystallfläche nicht mehr ganz eben, sondern schwach gewölbt sein wird, so dass die mathematische Parallelität der Krystallpartikeln hier nicht mehr herrscht, sondern sie hier und da eine (wenn auch geringe) Abweichung besitzen werden. Vergleicht man ein Flächenelement (z. B. ein Quadratmillimeter) einer Krystallfläche eines grossen Krystalles mit einem solchen eines kleinen Krystalles (wo die Spannungen natürlich sehr klein sind), so wird letzteres eine fast mathematisch ebene Fläche bilden[2]), ersteres dagegen nicht. Auch ausserdem wird eine gespannte Krystallfläche, auch ohne dass sie ihre Ebenflächigkeit einbüsst, durch die Verschiebung der Krystallmolekel aus ihrer parallelen Lage in einen abnormen Zustand kommen, wodurch sie weniger energisch anziehend wirkt auf neue Molekeln der Lösung. — Je grösser der Krystall, um so stärker treten all diese Abnormitäten der Oberfläche auf, und um so inaktiver wird sie gegen die Lösung sein.

Werden nun die Umstände sehr günstig gemacht, wendet man z. B. grosse Quantitäten Lösung an, oder wird die Lösung stark übersättigt, so kann die Inaktivität der Krystalloberfläche einigermassen überwunden

[1]) Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass derartige Spannungen bei chemisch reinen Substanzen vorkommen, und dass es nicht thunlich ist — wie es bisweilen versucht worden ist — alle diese Spannungen auf spurenhaft beigemischte fremde Substanzen zurückzuführen.

[2]) Hierdurch wird auch die allgemein bekannte Erscheinung erklärt, dass sehr grosse Krystalle oft gewölbte und wie mit Schuppen besetzte Oberflächen besitzen. Zugleich auch, weshalb die Krystallographen oft millimeterkleine Krystalle wegen ihrer tadellos spiegelnden Flächen zu Messungen vorziehen. Auch finden die sogenannten vicinalen Flächen vielleicht ihre Ursache in derselben Erscheinung.

werden, und findet noch ein langsames Weiterwachsen statt. Bald erreicht man jedoch auch hier einen Punkt, wo die günstigsten Umstände die Inaktivität nicht mehr überwinden können: der Krystall kann nicht mehr weiter wachsen. Sind, wie es praktisch wohl immer der Fall, an einigen Stellen des Gefässes neue kleine Krystalle entstanden, so saugen diese so gierig Substanz aus der Lösung an sich, dass von einem Weiterwachsen des alten grossen Krystalles erst recht nicht mehr die Rede sein kann.

Was nun den Spannungszustand der Oberfläche betrifft, so braucht dieser wahrscheinlich für viele Körper nicht gerade sehr gross zu sein, damit sie inaktiv werden, so dass man nicht immer bei nur in kleinen Krystallen auftretenden Körpern starke optische Anomalien zu erwarten braucht.

Ich will mit der gegebenen Erklärung des auffallenden Inaktivwerdens eines Krystalles in der Lösung bei einer bestimmten Grösse durchaus nicht behaupten, die endgültige Lösung des Problems gegeben zu haben; vielleicht influieren noch andere Umstände (ebenso wie z. B. vor 30 Jahren die optischen Anomalien eine fast unbekannte Erscheinung waren und jetzt in zahlreichen Fällen entdeckt und jedes Jahr vermehrt werden), vorläufig scheint mir aber die Erklärung nicht ganz unannehmbar.

Jedenfalls — wie man auch über die Ursache denken will — ist nach meiner Meinung die Existenz der Erscheinung selbst keinem Zweifel unterworfen: Jede krystallinische Substanz hat unter bestimmten Umständen[1]) ihr bestimmtes Dimensionsmaximum, d. h. also die Grösse der Krystalle, wobei sie nicht weiter wachsen, so dass sich lieber ein neues Kryställchen bildet, als dass ein alter fortwächst. Dies Maximum, welches für verschiedene (auch für chemisch sehr ähnliche) Substanzen sehr stark abweicht, hat nicht die grosse oder geringe Löslichkeit oder das Auftreten resp. Wegbleiben der Übersättigung zur Ursache, sondern ist eine bestimmte Eigenschaft der festen krystallinischen Substanz selbst, ebenso wie ihre Farbe, ihr spezifisches Gewicht etc. eine solche ist. — Die eigentliche Ursache, warum der eine Körper ein so viel grösseres Dimensionsmaximum besitzt als der andere, ist uns nicht bekannt, vorläufig vermute ich sie — wie gesagt — in der inneren Spannung der Krystalle.

[1]) Praktisch nimmt man immer die gewöhnlichen Umstände im Laboratorium an: also, wo man mit Lösungsmengen von $^1/_{10}$—1 Liter arbeitet und keine besondere Fürsorge für Temperaturkonstanz nimmt. Es sind auf diese Weise bei weitem die Mehrzahl der Substanzen krystallisiert, und bei diesen Umständen bekommen wir auch unsere Ansichten über die erreichbare Grösse der einzelnen Substanzen.

Ich will schliesslich noch darauf hinweisen, dass ein derartiges Dimensions-Maximum (obwohl natürlich durch ganz andere Ursachen hervorgerufen) bekanntlich auch für Tiere und Pflanzen besteht. Beide kann man trotz reichlichster Nahrung und sorgfältigster Pflege nicht über ein bestimmtes Maximum der Grösse bringen, und diese Maxima weichen für die verschiedenen Tiere und Pflanzen äusserst stark ab. Im Mineralreiche (und bei krystallinischen Körpern im allgemeinen) kommt genau dasselbe vor: auch hier existieren derartige Maxima der Individuen und sie weichen ungemein stark voneinander ab[1].

Betrachten wir jetzt die Frage: Ist es möglich, durch Zufügung anderer Substanzen in die Lösung Körper in grössere Krystalle als die gewöhnlich erreichbaren zu züchten?

Es ist gewiss, dass, wenn auch ein Krystall mit dem Grösserwerden seiner Dimensionen allmählich inaktiver wird, man das Wachstum künstlich unterstützen kann, indem man es mit stets stärker übersättigten Lösungen in Berührung bringt. Wäre es also möglich, das Übersättigungsvermögen der Lösung zu steigern durch Zufügung anderer Körper, so würde der Krystall grössere Dimensionen erhalten können, als in der rein wässerigen Lösung. Es ist deshalb die Frage, ob man die Übersättigung einiger Lösungen, z. B. etwa durch Zufügung anderer Salze, die selbst sehr starke Übersättigung zeigen, erhöhen kann. So viel mir bekannt, liegen hierüber keine Versuche vor, und scheint mir der Erfolg auch sehr zweifelhaft.

Es giebt jedoch ein anderes Verfahren, wodurch derselbe Zweck erreicht wird, wie durch eine derartige Übersättigung. Es ist dies die Einbringung einer Substanz in die Lösung, welche mit der gelösten eine leicht zersetzbare chemische Verbindung bildet. Man kann sich vorstellen, dass eine übersättigte Lösung sozusagen eine gewisse „Elastizität" besitzt, sie verträgt Konzentrationsschwankungen, ohne dass sofortiger Niederschlag erfolgt. Denselben elastischen Charakter kann man auch einer nicht übersättigbaren Salzlösung mitteilen durch Hineinbringen einer zweiten Substanz B, die mit der ersten A eine leicht zersetzbare Verbindung AB bildet: ebenso wie Krystalle aus einer übersättigten Lösung sozusagen leicht ihre Nahrung „saugen" kön-

[1]) Die Thatsache, dass Krystalle durch Juxtaposition, dagegen Pflanzen und Tiere durch Intussusception wachsen, hat wohl davon abgehalten, auch für erstere Maxima der Grösse anzunehmen, was jedoch, wie ich zeigte, nicht zu umgehen ist, so dass auch in der leblosen Welt die Materie dimensionale Eigenschaften besitzen kann.

nen, können die schon gebildeten Krystalle von A ihre Nahrung auch der Verbindung AB entnehmen. Es wirkt also die Krystallisationskraft zersetzend auf diese Verbindung, die sich indessen bald durch Konzentration der Lösung wieder neu bildet. Es ist selbstverständlich, dass eine derartige Verbindung, z. B. ein Doppelsalz, zu dem erwähnten Zweck sehr leicht dissociierbar sein muss, damit sie leicht ihren einen Bestandteil zur Vergrösserung der Krystalle abgiebt. — Deshalb die Erscheinung, dass Doppelsalze, welche nur in Lösungen bestehen können, aber nicht in Krystallen zu erhalten sind, oft sehr günstig wirken, während stabile Doppelsalze wirkungslos sind.

So hat die Zufügung von etwas Kupferchlorid einen günstigen Einfluss auf die Bildung grosser Chlornatriumkrystalle.

Ebenso wirkt — wie ich schon vorhin erwähnte — eine geringe Menge Eisenchlorid nach Foullon günstig auf die erreichbare Grösse von Salmiakkrystallen.

Im ersteren Falle ist das Doppelsalz (Natrium-Kupferchlorid) nicht in fester Form zu erhalten, im zweiten Falle (Ammoniumferridchlorid) ist dies allerdings der Fall, doch ist das Doppelsalz hier ebenfalls leicht zersetzbar[1]).

Der günstige Einfluss solcher leicht zersetzbaren Doppelsalze erklärt wahrscheinlich auch, weshalb Chlornatrium aus Solmutterlaugen — die bekanntlich allerlei Calcium- und Magnesiumsalze enthalten — angeblich in besseren Krystallen zu erhalten ist, als aus der reinen *NaCl*-Lösung in destilliertem Wasser.

Ja, im allgemeinen wird man fast behaupten können, dass die reinwässerigen Lösungen die ungünstigsten sind zur Bildung schöner Krystalle, und dass Verunreinigungen (wie z. B. in den letzterwähnten Solmutterlaugen) oder absichtlich zugefügte fremde Substanzen fast immer einen mehr oder weniger günstigen Einfluss ausüben, was — wie gesagt — wahrscheinlich der Bildung leicht zersetzbarer Verbindungen zuzuschreiben ist.

Diese brauchen selbstverständlich nicht immer Doppelsalze zu sein, sondern auch andere leicht zersetzbare Verbindungen, wie instabile Hydrate, saure Salze, Ammoniakverbindungen oder sogar die Dissociation grösserer Molekülgruppen in der Lösung zu kleineren, können, indem sie die „Elastizität“ der Lösung erhöhen, einen günstigen Einfluss auf die Vermehrung der Krystallgrösse zur Folge haben.

---

[1]) Ein Umstand, der zu gunsten der gegebenen Erklärung spricht, ist der, dass oft von der fremden Substanz recht wenig genügend ist für den Zweck.

Schliesslich möchte ich noch ausdrücklich bemerken, dass man sich von dieser Vermehrung der erreichbaren Krystallgrösse keine übertriebenen Vorstellungen machen soll. — Weder die natürliche Übersättigung noch die „Elastizitäts"-Vermehrung der Lösung durch fremde Substanzen werden imstande sein das der Substanz eigene Dimensionsmaximum bedeutend zu erhöhen. Gewöhnlich findet nur eine geringe — obwohl oft sehr deutlich merkbare — Dimensionsvermehrung statt. Es steht dieser oft geringe Erfolg wohl damit in Verbindung, dass die starke Übersättigung — wie ich schon früher erwähnte — nicht die Ursache der grossen Krystalle, wie bei Glaubersalz, ist (ich halte das — wie gesagt — mehr für eine Folge der inneren Krystallstruktur), denn auch wasserfreie Salze (welche bekanntlich nur schwache Übersättigung zeigen) können, wie z. B. Natriumchlorat und Kaliumbichromat beweisen, leicht in recht bedeutenden Dimensionen erhalten werden.

4. Anwendung auf die Alkalihaloïd-Salze.

Ich hoffe in den drei vorigen Abschnitten gezeigt zu haben, wie die Krystallzüchtung in Bezug auf Form, Grösse und Reinheit — will sie einigermassen wissenschaftlich aufgefasst werden — ein ziemlich kompliziertes Problem ist, und dass die Darstellung einer Substanz in möglichst grossen und reinen Krystallen oft am schlechtesten in der rein wässerigen Lösung erreicht wird, sondern dass die Zufügung anderer Substanzen in die Lösung hierzu oft unvermeidlich nötig ist, und dass auf diesem Gebiete bis jetzt kaum die ersten Schritte, sowohl empirisch tastende als theoretisch erklärende, gemacht worden sind.

Ich habe, so mangelhaft dies auch bei einem ersten derartigen Versuch notwendigerweise gehen muss, eine solche Untersuchung bei dem Haloidsalze der Alkalien unternommen und hoffe, obwohl ich hierbei noch meilenweit von der endgültigen Lösung geblieben bin, dennoch zu einigen — sei es auch hauptsächlich negativen — Resultaten gelangt zu sein.

Die bis jetzt gemachten Erfahrungen bei diesen Salzen, wie sie in den allgemein gebrauchten ausführlichen Lehrbüchern zu finden sind, sind folgende:

Chlornatrium. Die schon im vorigen Jahrhundert (1783) erwähnte Beobachtung, dass $NaCl$ durch Harnstoffzufügung zu der Lösung in Oktaëder krystallisiert, wurde durch Zufall gemacht, indem man Kochsalzkrystalle durch Verdampfung von Urin erhielt. Nach späteren, hauptsächlich von Frankenheim angestellten Versuchen sollen auch

Borax, Borsäure, Natronlauge, Kleesalz und Phosphate die Bildung von $NaCl$-Oktaëdern begünstigen[1]).

Klare $NaCl$-Würfel sollen nach Mohr und Büchner besonders in übersättigten Lösungen und bei Anwesenheit von Eisenchlorid entstehen.

Chlorkalium, welches wie $NaCl$ aus der reinwässerigen Lösung in Würfeln krystallisiert, soll aus kaliumkarbonathaltiger Lösung oder bei Gegenwart von jodsaurem Kali in Oktaëdern, von Bleioxyd oder von Quecksilberchlorid in Rhombendodekaëdern und von manchen Kohlenwasserstoffen in Ikositetraëdern auftreten.

Chlorammonium bildet aus rein wässeriger Lösung sehr kleine Trapezoëder, gewöhnlich skelettförmig geordnet. Eisenchlorid und Kupferchlorid sollen günstigen Einfluss auf die Bildung grösserer Trapezoëder haben. Nach den neueren Lehmann'schen Untersuchungen geben zahlreiche Körper, wie die Chloride von *Fe, Ni, Co, Mn, Cd,* Veranlassung zur Bildung des Salmiaks in Würfeln.

Jodkalium soll nach Mohr aus wässeriger Lösung reine Würfel, aus K_2CO_3-haltigen dagegen trübe Krystalle liefern. Erlenmeyer machte gerade die umgekehrte Beobachtung: aus K_2CO_3-haltiger Lösung sollen nach ihm klare Würfel entstehen, die gewöhnlich eine Oktaëderfläche besitzen.

Ich habe die obenerwähnten, im ganzen ziemlich dürftigen Beobachtungen wiederholt und durch andere vermehrt und versucht durch Vergleichung der verschiedenen Beobachtungen das Wichtige und regelmässig Auftretende von dem Unbedeutenden und Zufälligen zu trennen. Die Beobachtungen fanden gewöhnlich unter dem Mikroskop statt, was eine schärfere und schnellere Beobachtung erlaubt. Nur in den Fällen, wo stärkerer Einfluss der angewandten Lösung auf die entstandenen Krystalle sich offenbarte, wurden Krystallisationen im grösserem Massstabe (also in Bechergläsern und Krystallisierschalen) vorgenommen.

Chlornatrium.

Allgemein bekannt ist es, wie schlecht das Chlornatrium aus seiner wässerigen Lösung krystallisiert. Die Würfelchen sind klein und fast immer trübe. Auch bei Anwendung grösserer Quantitäten Lösung, z. B. mehrerer Liter, und Inachtnahme grösster Ruhe und Temperaturkonstanz gelingt es kaum, isolierte klare Würfel von über 1 mm Seitenlänge zu

[1]) Im Karnallit ($KCl + MgCl_2 + 6Aq$) von Stassfurt sollen Steinsalzoktaëder vorkommen. Diese lassen sich isolieren durch konzentrierte Kochsalzlösung, welche nur den Karnallit löst (Quenstedt 620). — Auch die Steinsalzkrystalle aus den Natronseen Ägyptens sollen Oktaëder sein.

erhalten. Es scheint — wie vorher gesagt — dies wirklich das Dimensionsmaximum zu sein für Umstände und Lösungsmengen, wie sie im Laboratorium herrschen und gebraucht werden. Zwar bilden sich bei weiterem Eindampfen unregelmässige Verwachsungen oder die bekannten „Trichter", niemals jedoch grössere isolierte Würfel.

Lässt man einen Tropfen konzentrierter wässeriger Chlornatriumlösung verdampfen, so erhält man meist trübe Würfel; nur einige wenige sind vollkommen wasserklar. Die Trübung wird, wie sich unter dem Mikroskop ergiebt, verursacht durch zahlreiche äusserst kleine Mutterlaugeeinschlüsse, die oft kaum bei der stärksten Vergrösserung als solche zu erkennen sind, indem die Würfel bei durchfallendem Lichte die eigentümliche schwach rötlich braune Farbe zeigen, welche äusserst fein zerteilte Körper verursachen und uns z. B. beim Durchblicken einer dünnen Schicht Milch oder Tabaksrauch bekannt ist. Zufolge ihrer geringen Dimensionen und wegen der Totalreflexion zwischen Flüssigkeit und festem Salze, erscheinen die Mutterlaugeeinschlüsse wie zahlreiche schwarze Pünktchen, so dass schon einigermassen dicke Krystalle fast vollkommen undurchsichtig sind. Bei auffallendem Lichte sind diese Würfel milchweiss, wie Porzellan.

Man kann jedoch leicht reine Würfel erhalten durch Zufügen von konzentrierter Natronlauge zu der Kochsalzlösung. Rührt man ein Stückchen (oder ein wenig Pulver) von festem *NaHO* in einen breiten Tropfen gesättigter *NaCl*-Lösung (nötigenfalls unter geringem Erwärmen), so bilden sich zahlreiche, vollkommen klare Würfel, die sogar eine ziemliche Grösse erreichen können ohne Einschlüsse zu führen. Auch sind die Einschlüsse, wenn sie entstehen, wenige und ziemlich grosse: es entstehen nicht mehr die trüben Würfel mit ihren zahllosen, äusserst winzigen Einschlüssen.

Fast eben so stark auf die Bildung wasserklarer Würfel wirkt die Krystallisation aus konzentrierter Salzsäure[1]). — Ebenfalls wirkt Eisenchlorid sehr günstig. — Dagegen ist Ammoniak ohne jeden Einfluss: es entstehen dieselben trüben Würfel, wie aus der rein wässerigen Lösung. Ich zeigte vorhin, dass vielleicht die Adhäsion oder das Benetzungsvermögen dieser verschiedenen Flüssigkeiten auf dem festen Chlornatrium mit dem grossen oder geringen Reichtum an Einschlüssen zusammenhängt.

---

[1]) Ich habe vor mehreren Jahren auffallend klare und ziemlich grosse (2 bis 3 mm Seitenlänge) Chlornatriumwürfel erhalten, indem ich die bekannte Kältemischung Glaubersalz und Salzsäure nach ihrem Gebrauche längere Zeit (über ein Jahr) in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt hatte. Die Klarheit der Krystalle ist hier wohl der konzentrierten Salzsäure zuzuschreiben.

Was die Krystallform betrifft, so bilden sich aus der rein wässerigen Chlornatriumlösung immer Würfel. Regel ist, dass die Würfelecken vollkommen scharf sind; jedoch auch verschiedene Male findet man sie durch kleine Oktaëder-Flächen abgestumpft: diese bleiben jedoch sehr untergeordnet; eigentliche Kubooktaëder, bei denen also $\infty O \infty$ und O im Gleichgewicht sind, entstehen niemals. — Sehr merkwürdig ist jedoch die Erscheinung (welche, ausser beim $NaCl$, auch bei KCl, KBr, KJ etc. angetroffen wird), dass nur eine der Würfelecken durch eine Oktaëderfläche[1]) abgestumpft wird, welche letztere oft auffallend stark entwickelt ist, so dass hierdurch bisweilen fast $^1/_3$ des ganzen Würfels wie weggeschnitten ist, während die übrigen Würfelecken vollkommen scharf sind, ohne jede Spur von Oktaëderflächen.

Ich erwähne absichtlich diese Erscheinung der einen grossen Oktaëderfläche, ebenso wie das Auftreten von mehreren kleinen Oktaëderflächen, bei $NaCl$-Würfel, die aus rein wässerigen Lösungen entstanden sind, damit man nicht, wenn dieselben Erscheinungen bei mit anderen Substanzen vermischter $NaCl$-Lösungen entstehen, sie als durch diese Substanzen hervorgerufene Formänderungen betrachtet. — Reine, vollständig ausgebildete Oktaëder oder Kubooktaëder entstehen aus der rein wässerigen Chlornatriumlösung nicht. Wir haben also, um über die formbeeinflussende Kraft zugefügter Substanzen urteilen zu können, nach dem Auftreten dieser beiden letzten Formen und nicht nach sehr untergeordneten Abstumpfungen oder nach der merkwürdigen einzigen Oktaëderfläche zu urteilen: es scheint mir eben, als ob viele der in den Lehrbüchern als $NaCl$-Oktaëder-bildend angeführte Substanzen, welche ich fast vollkommen wirkungslos fand, der Beobachtung der letzterwähnten Bildungen zuzuschreiben sind, und dass die Beobachter versäumt haben, die Krystallisation aus reiner mit denen aus gemischter $NaCl$-Lösung zu vergleichen[2]).

Andere Krystallflächen als Würfel und Oktaëder habe ich nicht beobachten können. Die Würfelkanten waren immer ganz scharf, niemals trat eine Spur von rhombendodekaëdrischer Abstumpfung auf.

[1]) Ob diese Fläche wirklich eine Oktaëderfläche ist, ist mir noch nicht ganz klar. Zwar kommt die Lage, soweit man es ohne Messungen beurteilen kann, ungefähr mit der Oktaëderfläche überein, und ist die Fläche gewöhnlich glatt und eben; sie ist jedoch bisweilen rauh (mit treppenförmigen Absätzen) und schwach gewölbt. Jedenfalls ist so viel sicher, dass die Erscheinung nicht zu identifizieren ist mit der Bildung echter Oktaëder, wie sie z. B. in harnstoffhaltiger Lösung auftreten.

[2]) Auch will ich bei dieser Gelegenheit betonen, dass eine mehrfache Wiederholung beider Versuche immer dringend nötig ist: erst dadurch überzeugt man sich, was Regel und was Zufall ist.

Auch ein Tetrakishexaëder (Pyramidenwürfel) habe ich niemals beobachten können (von Kobell soll ein solches in einer Salzgrube bei Berchtesgaden angetroffen haben).

Beiläufig will ich hier die bekannten „Kochsalztrichter“ erwähnen. Es sind diese nichts anderes als ein bei Krystallisationen überhaupt sehr oft auftretendes Beispiel unvollkommen ausgebildeter Krystalle. Die Würfel des Chlornatriums (ebenso wie die von KCl, KBr und KJ) scheinen besonders gern nach den Diagonalen, welche die Würfelecken verbinden (die sogenannten „trigonalen Axen“), zu wachsen, wie man oft an Skeletten unter dem Mikroskop beobachten kann; es schiessen die Würfelecken oft beim Krystallisieren wie Pfeile vorwärts, die Würfelflächen bleiben zurück, so dass man Würfel antrifft mit trichterförmigen Höhlungen in den Flächen und oft eine Art sanduhrförmiges Gerippe entsteht [1]). Ein Kochsalztrichter ist eben nichts anderes als der obere Teil einer derartigen Sanduhr. Andere in Würfel krystallisierende Substanzen z. B. $NaClO_3$, welche nicht die Eigenschaft des schnellen Wachstums nach den Diagonalen zeigen, können selbstverständlich auch keine derartigen Trichter bilden.

In Verbindung mit dieser Auffassung entsteht die Frage: Sind die Flächen einer hohlen Kochsalzpyramide oder -trichters wirklich krystallographische Flächen? Ich glaube, obwohl die Flächen ungeachtet ihres treppenförmigen Baues oft auffallend eben sind, die Frage entschieden verneinen zu können. Dass die vier Trichterflächen keine Oktaëderflächen sind (wie es vielleicht auf den ersten Blick scheinen könnte) [2]), ist sofort klar, weil die Trichterfläche mit den Flächen der elementaren

---

[1]) Derartige sanduhrförmige Krystalle trifft man auch oft bei vielen anderen künstlichen Salzen an, z. B. Kali-Salpeter zeigt sie sehr oft, besonders an mikroskopischen Krystallen. In der Petrographie trifft man sie oft bei Augitkrystallen an, wie uns Dünnschliffe verschiedener Gesteine lehren.

[2]) Und wofür sie wahrscheinlich sehr oft gehalten werden, so dass verschiedene der in der Litteratur als $NaCl$-Oktaëder-hervorrufend bezeichnete Substanzen nur auf Grund ungenügender Beobachtung als solche erwähnt sind. — Einen sehr günstigen Einfluss auf die Bildung der kleinen, scharfen, hohlen $NaCl$-Pyramiden (welche massiven Oktaëdern täuschend ähnlich sehen, wenn sie die Spitzen nach oben gerichtet haben), scheinen Bleichlorid und Phosphorsäure zu haben. — Auch soll noch hingewiesen werden auf die vollständig irrtümliche Ansicht, dass die Bildung dieser Kochsalztrichter immer an der Oberfläche der Lösung, wobei sie nur auswendig benetzt und inwendig trocken bleiben, stattfinden soll, wie man leicht meinen könnte, indem sie immer in den Lehrbüchern auf diese Weise abgebildet werden. Es ist dies durchaus nicht notwendig und hat mit der Erscheinung nichts gemein, indem sich die Trichter ebensogut unten in der Flüssigkeit bilden, also völlig in- und auswendig benetzt, wovon man sich in zahlreichen Fällen überzeugen kann.

Würfelchen in einer Zone liegt. Es bleibt also nur die Deutung der Trichterflächen als Rhombendodekaëder[1]) oder als Tetrakishexaëder übrig. Betrachtet man jedoch die mikroskopischen Chlornatriumtrichter und -skelette, so überzeugt man sich bald, dass die Tangentialebene der treppenförmig aufgebauten Würfelchen durchaus keine flache Ebene ist, sondern oft sehr unregelmässig verläuft, ja oft stark gekrümmt ist, so dass der Trichter von vier gewölbten Flächen wie eine Kuppel aufgebaut ist, weshalb man von jeder Deutung derselben als krystallographische Flächen absehen muss. Dass sie oft eben sind, ist nach meiner Ansicht nur Zufall. Auch würde die Deutung dieser sehr stark entwickelten Flächen als Rhombendodekaëder oder als Tetrakishexaëder sehr im Wiederspruch stehen mit der Thatsache, dass letztere Flächen noch niemals sicher an Chlornatriumkrystallen beobachtet worden sind[2]). Ich glaube also, dass von einer Auffassung der Kochsalztrichterflächen als krystallographische Flächen keine Rede sein kann[3]).

Ich werde jetzt übergehen zu den Versuchen über den Einfluss verschiedener zu der Kochsalzlösung gefügte Substanzen auf die ausgeschiedenen Krystalle des Chlornatriums.

NaCl mit Harnstoff. Ich habe diese schon über ein Jahrhundert alte Erfahrung (der Abt Hauy erwähnt schon, dass Kochsalz aus frischem Urin[4]) als Oktaëder auskrystallisiert) zahlreiche Male wiederholt und kann sie — wie zu erwarten — durchaus bestätigen. Löst man eine nicht zu geringe Quantität Harnstoff in der Chlornatriumlösung, so entstehen beim Verdampfen wirklich vollständige ausgebildete Oktaëder.

---

[1]) Wie z. B. Quenstedt in seiner Mineralogie (3. Aufl. 1877, S. 620) annimmt.

[2]) Vielleicht ist auch die einzige in der Litteratur vorkommende Angabe eines Pyramidenwürfels von Steinsalz auf eine derartige Trichterfläche zurückzuführen.

[3]) Im grossen Ganzen müssen natürlich die Trichterflächen ungefähr mit Rhombendodekaëderflächen parallel gehen. Denkt man sich durch die zwei benachbarten Würfeldiagonalen eine Ebene gelegt, so ist dies eine ∞O-Fläche. In der idealen Ausbildung würden die Trichterflächen hieran parallel gehen. In ihrer wirklichen Ausbildung thun sie es nicht. Man könnte sie deshalb physikalische Flächen (und keine krystallographische Flächen) nennen. Die Bedingung ihrer Existenz ist einzig die starke Neigung des *NaCl* zum Fortwachsen nach den Würfeldiagonalen.

[4]) Alter Urin verliert bekanntlich durch Fäulnis den Harnstoff (indem sich dieser in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt) und zugleich hiermit die formbeeinflussende Kraft auf *NaCl*.

Am schnellsten macht man die Beobachtung unter dem Mikroskop. Ich will bei dieser Gelegenheit ausdrücklich davor warnen, dass man hierbei nicht eine nur aus reinen Oktaëdern bestehende Krystallisation erwarten soll. Im Anfange entstehen viele Würfel, die jedoch sehr oft die Ecken durch Oktaëderflächen abgestumpft haben. Erst später entstehen Kubooktaëder und auch verschiedene vollkommen ausgebildete Oktaëder, ohne oder nur mit kleinen Würfelflächen. Die Kanten dieser Oktaëder sind immer sehr scharf, so dass keine Spur von Rhombendodekaëderflächen anwesend ist.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die zugefügte Harnstoffmenge ziemlich bedeutend sein muss zum Hervorrufen der Erscheinung und man ja nicht meinen soll, dass schon bei einer geringen Quantität dieser Substanz klare $NaCl$-Oktaëder krystallisieren: es entstehen in diesem Falle dieselben trüben Würfel, wie in der wässerigen Lösung.

Wie gesagt studiert man die Erscheinung am besten unter dem Mikroskop, unter fortwährendem Vergleich mit dem aus rein wässeriger Lösung entstandenen $NaCl$-Krystalle.

Jedoch auch im grossen (d. h. also aus Bechergläsern oder Krystallisierschalen) überzeugt man sich von der Oktaëderbildung aus harnstoffhaltiger Lösung.

Die übrigen in der Litteratur und von mir schon vorher angegebenen Substanzen wurden auch von mir versucht[1]).

$NaCl$ mit Natronlauge giebt zahlreiche wasserklare Würfel, die wiederum oft die merkwürdige Abstumpfung einer Ecke zeigten, jedoch sonst keine ausgebildeten Oktaëder und Kubooktaëder.

$NaCl$ mit Natriumkarbonat giebt dasselbe Resultat: klare Würfel, mit der partiellen Eckabstumpfung. Eine Wiederholung des Versuchs im grossen (ungefähr $^1/_2$ Liter gleicher Teile Kochsalz- und Sodalösung) wurde angestellt, weil das $NaCl$ in den Natronseen Ägyptens in Oktaëder krystallisieren soll: es bildeten sich hierbei nur Würfel.

$NaCl$ mit Natriumphosphat (Na_2HPO_4) gab die gewöhnlichen trüben $NaCl$-Würfel.

$NaCl$ mit Borax giebt klare Würfel, oft mit Abstumpfung einer Ecke.

---

[1]) Auch diese Versuche wurden wiederum immer unter dem Mikroskop gemacht und bisweilen im grossen in Krystallisierschalen wiederholt. Substanzen, welche in isomorpher Beziehung zu $NaCl$ stehen können, wie z. B. NH^4Cl oder KJ, sind von mir absichtlich vermieden, damit die ausgeschiedenen Krystalle immer aus reinem $NaCl$ bestehen.

NaCl mit Kleesalz giebt nur Würfel, welche etwas klarer sind als die aus rein wässeriger Lösung. Oft entstehen auch kleine hohle Pyramiden, welche man vielleicht für Oktaëder angesehen hat.

Auch im grossen geben diese drei Körper nur *NaCl*-Würfel und durchaus keine Oktaëder.

NaCl mit Karnallit ($KCl + MgCl_2 + 6Aq$) gab mir ebenfalls nur Würfel. — Auch dieser Versuch wurde im grossen wiederholt, weil, wie früher erwähnt, Steinsalzoktaëder im Stassfurter Karnallit vorkommen sollen. Es hatte dieser Versuch ebensowenig Erfolg.

Von allen oben angeführten Substanzen kann man eigentlich nur den Harnstoff als wirklich die Bildung von *NaCl*-Oktaëder hervorrufend betrachten. Die übrigen Substanzen verursachen niemals die Bildung von vollkommen ausgebildeten Oktaëdern, dagegen ist bei ihnen das Auftreten von kleinen oktaëdrischen Abstumpfungen der Würfelecken oder von der oft grossen Abstumpfung einer einzigen Ecke durchaus nichts Merkwürdiges, weil beide, wie gesagt, auch bei dem aus einer wässerigen Lösung entstehenden Chlornatrium auftreten [1]).

Wenden wir uns noch einmal zu der harnstoffhaltigen *NaCl*-Lösung und gehen wir nach, was hierin eigentlich die formbeeinflussende Substanz sein mag. Es ist dies wahrscheinlich nicht der Harnstoff selbst, doch die Verbindung desselben mit dem Kochsalz, das sogenannte Harnstoff-Chlornatrium, $CON_2H_4 + NaCl + Aq$, eine sehr hygroskopische Verbindung. — Unter dem Mikroskop lässt sich leicht zeigen, dass freier Harnstoff, welcher stark doppelbrechende quadratische Säulen bildet, nicht neben Chlornatrium bestehen kann, sondern dass sich hierbei der von den beiden einfachen Körpern leicht zu unterscheidende Chlornatrium-Harnstoff bildet, welcher in blasspolarisierenden monoklinen Tafeln krystallisiert; die durch Erwärmen hervorgerufenen Krystalle zerfliessen jedoch bald in der Mutterlauge.

Es ist also wahrscheinlich, dass wir die Oktaëder-bildende Eigenschaft nicht im Harnstoff, sondern in einer der physikalischen Eigenschaften der konzentrirten $CON_2H_4, NaCl, Aq$-Lösung zu suchen haben. Wie früher gesagt, vermute ich die wirkliche Ursache in der Differenz der kapillaren Eigenschaften dieser Lösung in Bezug auf Würfel- und Oktaëderflächen des Chlornatriums. — Da jedoch diese nicht auf einfache und sichere Weise zu untersuchen sind, begnügte ich mich mit einer Reihe Ver-

[1]) Ich erachte es weiter, wie früher angegeben, für sehr möglich, dass ein Teil der als „*NaCl*-Oktaëder" angegebenen Gebilde nur sogen. „Trichter" waren. Auch unter dem Mikroskop trifft man diese öfters in den verschiedenen Lösungen an.

suchen mit fremden Substanzen, welche jedoch einigermassen systematisch ausgewählt wurden.

Obwohl, wie gesagt, der Einfluss kaum in der chemischen Natur des Harnstoffs zu suchen war, versuchte ich doch einige mit Harnstoff verwandte Körper, wie oxalsauren Harnstoff und Schwefelharnstoff. Sie gaben keine $NaCl$-Oktaëder, ebensowenig andere Amide (Harnstoff ist bekanntlich das Amid der Kohlensäure), wie Acetamid.

Auch Zufügung von anderen organischen Körpern, die, ebenso wie Harnstoff, mit $NaCl$ Additionsprodukte bilden, wie Rohrzucker und Traubenzucker (indem Verbindungen, wie Chlornatriumsukrat $C_{12}H_{22}O_{11} + NaCl$ oder Chlornatriumdextrose $C_6H_{12}O_6 + 2NaCl$ entstehen), war erfolglos. Es wirkten diese Zuckerarten zwar als Verdickungsmittel, indem sie reichlich Krystallskelette erzeugten, welche jedoch nur unvollkommen ausgebildete Würfel waren; die Würfelecken waren immer ganz scharf, ohne Spur von oktaëdrischer Abstumpfung.

Ich versuchte jetzt verschiedene anorganische Körper. Starke Säuren, HCl, HNO_3, und starke Basen, $NaHO$, KHO, waren wirkungslos; es erfolgten immer nur Würfel, obwohl von bedeutender Reinheit. — Ammoniak dagegen ergab dieselben trüben $NaCl$-Würfel, wie die rein wässerige Lösung.

Auch versuchte ich noch eine Krystallisation aus Alkohol: feingeriebenes $NaCl$ wurde längere Zeit mit fast absolutem Alkohol gekocht; die bei der Abkühlung entstandenen Krystalle zeigten hier — obwohl sie meistens aus Würfeln bestanden — allerdings einige Kubooktaëder.

Schliesslich dachte ich in der starken Zerfliesslichkeit der Chlornatrium-Harnstofflösung einen Fingerzeig zu finden und versuchte deshalb verschiedene stark zerfliessliche Substanzen. Diese wurden entweder im festen Zustande oder als konzentrierte Lösung zu der kalt konzentrierten Chlornatriumlösung gefügt. Hierbei findet im Anfange immer eine reichliche Auskrystallisierung von $NaCl$ statt, einfach deshalb, weil der Kochsalzlösung Wasser entzogen wird; die zugefügte hygroskopische Substanz wirkt hierbei schon auf einige Entfernung, also ohne in unmittelbarem Kontakt zu sein mit dem auskrystallisierenden $NaCl$. Es ist deutlich, dass der auf diese Weise erfolgte erste krystallinische Niederschlag, der auch immer aus kleinen Würfeln besteht, nicht entscheidend ist. Es wurde deshalb immer so verfahren, dass, nachdem der erste krystallinische Niederschlag erfolgt war, die gut gemischte Flüssigkeit abgegossen und — nötigenfalls nach geringer Erwärmung — aufs neue der Krystallisation überlassen wurde.

Auf diese Weise wurde der Einfluss einiger wasseranziehenden Körper untersucht: Chlorcalcium, Chlormagnesium, Calciumnitrat, Magnesiumnitrat, Phosphorsäure[1]). Kein einziger lieferte Oktaëder, jeder nur Würfel.

Ebenso war Platinchlorid, welches mit Chlornatrium das zerfliessliche $Na_2PtCl_6 + 6Aq$ bildet, erfolglos.

Auch andere mit $NaCl$ doppelsalzbildende Körper, wie Goldchlorid ($AuCl_3$) und Zinnchlorid ($SnCl_4$), gaben immer nur $NaCl$-Würfel.

Einen merkwürdigen Einfluss hat das Bleichlorid ($PbCl_2$), indem hierdurch eine reichliche Bildung von sehr scharf ausgebildeten, kleinen $NaCl$-Trichtern entsteht. Weil diese, wie früher erklärt, nur eine skelettartige Ausbildung des Würfels sind, und weil ich massive echte Oktaëder nicht beobachten konnte, kann ich dem Bleichlorid keine formbeeinflussende Kraft auf Chlornatrium zuschreiben.

Nur soll erwähnt werden, dass fast jeder der zugefügten fremden Körper einen günstigen Einfluss auf die Reinheit der ausgeschiedenen $NaCl$-Würfel hat: es sind diese fast immer wasserklar; trübe Würfel, wie sie sich aus der rein wässerigen Lösung bilden, entstehen nicht oder viel seltener.

Schliesslich habe ich noch folgende Körper versucht:

$NaCl$ mit Borsäure; die gemeinschaftliche Lösung giebt nach Eindampfen nur Würfel.

$NaCl$ mit Oxalsäure; die Lösung beider Körper liefert das $NaCl$ nur als Würfel (bisweilen mit der oft grossen Abstumpfung einer Ecke) und hohle Pyramiden.

$NaCl$ mit Kaliumkarbonat giebt klare, scharfe Würfel.

$NaCl$ mit Eisenchlorid giebt auffallend reine Würfel, die sogar, wenn man sie einige Zeit stehen lässt, zu ansehnlicher Grösse anwachsen.

$NaCl$ mit Kupferchlorid hat denselben Erfolg: reine und ziemlich grosse $NaCl$-Würfel ohne Spur von Oktaëderflächen.

Die schon mikroskopisch deutlich wahrnehmbare Bildung grösserer $NaCl$-Würfel durch Einfluss der beiden letztgenannten Salze wurde

[1]) Phosphorsäure (in Syrupdicke angewendet) giebt bei dem ersten krystallinischen Niederschlag des Chlornatriums zahlreiche kleine hohle Pyramiden, die gewöhnlich ihre hohle Seite nach unten gekehrt haben und deshalb leicht, besonders wenn sie klein und glattflächig sind, auf den ersten Blick für Oktaëder gehalten werden können. Schon früher (S. 297) gab ich an, dass diese Trichterflächen (welche höchstens, was ihre Lage betrifft, mit Rhombendodekaëderflächen zu vergleichen sind), keine krystallographische Flächen sind.

auch im grossen von mir geprüft, und erzielte ich auch aus ansehnlichen Quantitäten (ca. $^1/_2$ bis 1 Liter) mit viel Fe_2Cl_6 oder $CuCl_2$ versetzter Kochsalzlösung deutlich grössere und dabei viel reinere Würfel [1]) als aus rein wässeriger.

Als vermutliche Erklärung der Erscheinung gab ich schon früher an, dass sich in beiden Fällen eine ziemlich unbeständige, leicht dissociierbare Verbindung des Chlornatriums mit dem Fe_2Cl_6 (resp. dem $CuCl_2$) bildet, welche leichter das $NaCl$ abgiebt (also die Lösung „elastischer" macht) als die rein wässerige Lösung, und deshalb ein grösseres Dimensionsmaximum der $NaCl$-Würfel erlaubt.

Zinkchlorid, Nickelchlorid, Kobaltchlorid, Manganchlorid und Quecksilberchlorid hatten gewöhnlich nur die Bildung reinerer Würfel zur Folge.

Schliesslich wurden noch verschiedene Salze, wie $NaNO_3$, Na_2SO_4, $NaClO_3$, $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_6$, von mir versucht, jedoch ohne Erfolg.

Obgleich nach den vielen angewendeten Körpern die Hoffnung, einen dem Harnstoff in Bezug auf die $NaCl$-oktaëderbildende Kraft gleichkommenden Körper anzutreffen, fast ganz geschwunden war, liess doch der Zufall mich schliesslich einen solchen entdecken und zwar im Chromchlorid (Cr_2Cl_6). Wenn man diesen Körper in seiner grünen, in Wasser löslichen Modifikation [2]) mit $NaCl$-Lösung mischt, so bilden sich zwar im Anfange viele Würfel, nach einiger Zeit jedoch viele Kubooktaëder und schliesslich auch verschiedene Oktaëder.

Vergleicht man das Chromchlorid mit dem Harnstoff, so haben die Körper chemisch nicht die geringste Verwandtschaft. Eine Verbindung mit dem Chlornatrium, wie der Harnstoff bildet, ist bei Cr_2Cl_6 nicht bekannt, und habe ich dieselbe nicht beobachten können. Beim Eindampfen der gemischten Lösung zur Trockne entsteht immer $NaCl$ neben dem grünen Cr_2Cl_6, das nicht zum Krystallisieren zu bringen ist, sondern amorph erstarrt. Nur ist sowohl dem Chromchlorid als dem Chlornatrium-Harnstoff die Zerfliesslichkeit eigen. Dass jedoch diese Eigenschaft allein nicht die Ursache der oktaëderbildenden Kraft sein kann, bewiesen die früher von mir angestellten Versuche mit hygroskopischen Substanzen.

Auch im Kadmiumchlorid fand ich zuletzt noch eine Substanz, welche mit $NaCl$ deutliche Kubooktaëder und einzelne vollkommen

[1]) Besonders die Anwendung des Kupferchlorids ergab tadellos reine Würfel bis zu 3 mm Seitenlänge, wie sie unmöglich aus der rein wässerigen Lösung erhalten werden können.

[2]) Die violette Modifikation ist, weil sie in Wasser so gut wie unlöslich ist, nicht brauchbar.

ausgebildete Oktaëder von Chlornatrium ergab. Dies ist um so merkwürdiger, weil weder das $CdCl_2$, noch sein Doppelsalz mit Chlornatrium ($CdCl_2 + 2NaCl + 3Aq$) zerfliesslich ist.

Auch im grossen gaben sowohl Cr_2Cl_6 als $CdCl_2$ (beide reichlich zugefügt) Oktaëder von $NaCl$, obwohl etwas kleinere wie Harnstoff.

Die ganze von mir angestellte Untersuchung beweist, dass sich das Problem kaum auf eine systematische Weise lösen lässt. Der Zufall half früher den Harnstoff entdecken [1]), durch Zufall fand ich das Chromchlorid und das Kadmiumchlorid. Es würde zu dreist sein zu behaupten, dass auch nicht mehrere Körper existierten, welche denselben Einfluss ausüben; einen bestimmten Leitfaden, sie aufzusuchen, besitzen wir jetzt nicht, und kann ebenfalls vorläufig nur der Zufall uns diese auffinden lassen.

Als kurze Übersicht der Untersuchung über den Einfluss fremder Körper auf die ausgeschiedenen Chlornatriumkrystalle möge folgendes gelten:

1. Aus rein wässeriger Lösung krystallisiert das Chlornatrium sowohl in der Wärme als in der Kälte in Würfeln, welche meistens durch zahllose winzige Einschlüsse trüb sind. Es kommen neben den Würfeln oft hohle Pyramiden (sogenannte „Trichter") und eine merkwürdige, oft sehr grosse Abstumpfung einer einzigen Würfelecke vor. Oktaëder und Kubooktaëder entstehen jedoch nicht.

2. Die Zufügung fremder Substanzen in der $NaCl$-Lösung hat fast immer einen günstigen Einfluss auf die Reinheit der ausgeschiedenen Chlornatriumwürfel; diese sind gewöhnlich wasserklar. Besonders üben starke Säuren, starke Basen und verschiedene schwere Metallsalze einen sehr günstigen Einfluss aus. Es giebt jedoch auch einzelne Substanzen, wie z. B. Ammoniak, Na_2SO_4, $NaNO_3$ und viele andere Na-Salze, die auch in dieser Hinsicht wirkungslos sind, also dieselben trüben $NaCl$-Würfel liefern, wie die rein wässerige Kochsalzlösung.

3. Der Einfluss fremder Substanzen auf die Grösse der $NaCl$-Würfel ist meistens nicht sehr deutlich merkbar. Einen ausgesprochenen Einfluss scheint Eisenchlorid und besonders Kupferchlorid zu haben.

[1]) Die zufällig angestellte Beobachtung der Krystallisation des Kochsalzes aus Urin ist fast mehr eine alchemistische als eine chemische Entdeckung zu nennen. Der Urin stand bekanntlich bei den Alchemisten hoch in Ehren und ward wiederholt eingedampft, destilliert und zu allerlei Zwecken benutzt, was unter anderem zu der Entdeckung des Phosphors geführt hat.

4. Der Einfluss fremder Substanzen auf die Form des *NaCl* ist fast immer null. Fast ohne Ausnahme entstehen Würfel. Die einzige deutlich wahrnehmbare Neigung zur Oktaëderbildung traf ich bei Harnstoff, Chromchlorid und Kadmiumchlorid an. Es sind diese drei vorläufig die einzigen Körper, welche neben Kubooktaëdern auch vollkommen ausgebildete Oktaëder von *NaCl* entstehen lassen. Die grössten und schönsten Oktaëder bilden sich aus Harnstoff. — Einen geringeren Einfluss hat die Krystallisation des *NaCl* aus warmem Alkohol; es bilden sich nur einige Kubooktaëder. — Die übrigen, sowohl bis jetzt in der Litteratur angegebenen als neu von mir versuchten, sowohl organischen als unorganischen Körper sind wirkungslos, und vermute ich, dass ein Teil der angeblichen Oktaëderbildung auf hohle Pyramiden oder auf die erwähnte partielle Abstumpfung einer Würfelecke zurückzuführen ist.

5. Ein besonderer Zusammenhang zwischen der Natur der zugefügten Körper und der Neigung zur Oktaëderbildung ist also bis jetzt nicht sichtbar. Sowohl Säuren als Basen und Salze, sowohl hygroskopische Körper als solche, die mit dem *NaCl* Verbindungen bilden (wie Doppelsalze oder andere Additionsprodukte), sind wirkungslos. — Vermutlich ist die wirkliche Ursache der Oktaëderbildung in der abweichenden Kapillarattraktion der Würfel- und der Oktaëderflächen zu der Lösung zu suchen. — Weil die Untersuchungen dieser Erscheinungen bis jetzt noch nicht gemacht worden sind, kann nur der Zufall uns neue, ähnlich wie Harnstoff wirkende Körper entdecken lassen.

Chlorkalium.

Das *KCl* bildet aus der rein wässerigen Lösung, ebenso wie *NaCl*, fast nur kleine Würfel, welche gewöhnlich äusserst trübe sind, also bei auffallendem Lichte milchweiss, bei durchgehendem rauchgrau erscheinen. — Neben diesen trüben Würfeln entstehen auch oft papierdünne viereckige Tafeln und lange Nadeln. Beide sind zwischen gekreuzten Nicols vollkommen isotrop und somit nur nach zwei (resp. einer) Axen entwickelte Würfel. Sowohl die dünnen Tafeln als die langen Nadeln sind auffallend klar, und benutzte ich deshalb früher diese Bildungen zur Bestimmung des spezifischen Gewichts der absolut reinen *KCl*-Substanz mittelst Schwebung in Jodmethylen-Xylollösung[1]), wozu die dickeren und fast ausnahmslos trüben Würfel nicht geeignet sind.

Was die Form betrifft, so sind die *KCl*-Krystalle fast ausnahmslos Würfel. Sie sind gewöhnlich ohne andere Flächen, doch kommt hier

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 312. 1889.

auch wiederum die merkwürdige Abstumpfung einer einzigen Würfelecke durch eine oft sehr grosse Fläche vor (der Lage nach augenscheinlich eine Oktaëderfläche), wodurch oft $^1/_3$—$^1/_2$ des Würfels weggeschnitten ist, ja oft sogar $^2/_3$, so dass man nur einen tetraëderähnlichen Würfelrest, aus drei $\infty O \infty$- und einer O-Fläche bestehend, antrifft. Ist man einmal auf diese merkwürdige unvollzählige Kombination aufmerksam geworden, so wird man die Krystalle auch leicht deuten können und sie nicht mit echten Tetraëdern verwechseln. Dieselben „Trichter", wie bei Chlornatrium, kommen auch bei KCl vor. Auch hier sind sie nicht wie hohle Oktaëder oder Rhombendodekaëder, sondern als Krystallskelette ohne bestimmte krystallographische Umgrenzung zu deuten, wie es auch an der kuppelförmigen Wölbung vieler dieser Trichter ohne weiteres sichtbar ist.

Obwohl an den aus rein wässeriger Lösung entstandenen Würfeln Abstumpfungen ihrer Ecken durch Oktaëderflächen nur selten vorkommen, so scheint doch Chlorkalium diese oktaëdrischen Abstumpfungen leichter (z. B. durch zahlreiche andere zugefügte Substanzen) zu bekommen als das Chlornatrium. — Man nimmt diese grössere Neigung des KCl zur Eckabstumpfung auch wahr in mineralogischen Sammlungen. An dem Sylvin aus verschiedenen Fundorten, z. B. Stassfurt, Kalusz etc., kommen bei weitem mehr Kubooktaëder vor als an natürlichen Steinsalzkrystallen, die fast immer nur aus Würfeln bestehen.

Auch scheinen Flächen anderer Formen, wie Tetrakishexaëder, Ikositetraëder und 48-Flächner, nach den Angaben[1]) beim Sylvin — obwohl sie auch hier immerhin sehr selten sind — leichter vorzukommen als am Steinsalz.

Was den Einfluss fremder in der KCl-Lösung gefügten Substanzen auf die ausgeschiedenen Krystalle dieses Salzes betrifft, so muss ich bemerken, dass man hierbei a priori durchaus nicht denselben Einfluss, wie auf die $NaCl$-Krystalle, zu erwarten braucht, denn

1. ist das KCl nicht isomorph mit $NaCl$, sondern nach Brauns[2]) (ebenso wie NH_4Cl) gyroëdrisch-hemiëdrisch, so dass man eigentlich die Erscheinung ganz anderer Formen erwarten könnte als bei $NaCl$, wenn fremde Substanzen zu der Lösung gefügt werden.

2. Der chemische Charakter des KCl ist ein ganz anderer als der des $NaCl$. Es bildet z. B. mit zahlreichen Metallchloriden, wie $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, Fe_2Cl_6 etc. Doppelsalze, welche bei $NaCl$ ent-

[1]) Besonders von Tschermak, welcher die flächenreichen Sylvinkrystalle von Kalusz untersuchte.

[2]) Neues Jahrbuch f. Mineral. 1886, 1, 229.

weder nicht oder vielleicht nur instabil in der Lösung vorkommen. — Der Einfluss dieser Substanzen in der *KCl*-Lösung muss also sehr wahrscheinlich ein ganz anderer sein als in der *NaCl*-Lösung. In der ersten treten die Doppelsalzlösungen mit ihren oft von denen der reinen Salze sehr abweichenden physikalischen Eigenschaften auf, bei der letzten sind die Metallsalze so gut wie frei in der Lösung. Wir können also kaum bei dem *KCl* einen ähnlichen Einfluss auf die Form durch die fremden Substanzen erwarten, wie bei dem *NaCl*.

Auch will ich noch hinweisen auf die Eigenschaft des *NaCl*, ein Hydrat ($NaCl + 2aq$) zu bilden, welches ohne Zweifel auch bei gegewöhnlicher Temperatur in der Lösung vorkommt und wahrscheinlich die Ursache der oft sehr deutlichen Übersättigung von Kochsalzlösungen ist, während *KCl*, ebenso wie NH_4Cl, *RbCl*, *CsCl*, kein derartiges Hydrat und deshalb keine oder — richtiger gesagt — nur sehr schwache Übersättigungen der Lösung zeigt. In dieser Hinsicht beträgt sich also die *NaCl*-Lösung wiederum ganz anders wie die *KCl*-Lösung.

Eine letzte abweichende Eigenschaft der *KCl*-Lösung, verglichen mit der *NaCl*-Lösung, auf welche ich aufmerksam machen möchte, ist, dass die Steigung der Löslichkeit mit der Temperatur, welche bei *NaCl* kaum merkbar ist, bei *KCl* sehr beträchtlich ist. Weil viele, besonders der mikroskopischen, Krystallisationen in der Wärme vorgenommen werden, kann dieser Umstand vielleicht in verschiedenen Fällen influenzieren.

Es mögen hier unten die von mir angestellten Versuche über den Einfluss fremder Substanzen in der *KCl*-Lösung auf die ausgeschiedenen *KCl*-Krystalle beschrieben werden.

Ich habe angefangen mit Harnstoff, nachher die in der Litteratur als formbeeinflussend angegebenen Substanzen, und schliesslich noch zahlreiche andere Körper — welche auch bei *NaCl* versucht waren — probiert.

KCl mit Harnstoff[1]). Diese Substanz hat auf Chlorkalium im Gegensatz zu Chlornatrium nur einen äusserst geringen Einfluss. Das aus der gemeinschaftlichen etwas erwärmten Lösung auskrystallisierte *KCl* bildet zuerst die gewöhnlichen trüben Würfel, später setzen sich klare Würfel ab, deren Ecken oft abgestumpft sind. Auch entstehen einige Kubooktaëder. Reine Oktaëder konnte ich nicht beobachten. — Obwohl also eine gewisse Neigung zur Oktaëderbildung, im Vergleich mit der rein wässerigen Lösung, nicht zu verkennen ist, ist der Einfluss nur ein sehr geringer und nicht im entferntesten mit der viel ausgesprocheneren bei *NaCl* zu vergleichen.

[1]) In der Litteratur findet sich hierüber nichts angegeben.

Die Unwirksamkeit des Harnstoffes bei Chlorkalium steht wahrscheinlich im Zusammenhang mit der Thatsache, dass KCl keine Verbindung mit CON_2H_4 bildet, oder dass diese höchstens nur eine sehr instabile ist, welche nicht in fester Form bestehen kann; denn dampft man eine harnstoffhaltige Chlorkaliumlösung aus, so sieht man immer neben den isotropen Würfeln des KCl die stark doppelbrechenden Säulen des Harnstoffes erscheinen, während bei $NaCl + CON_2H_4$ nur einer der beiden Körper frei neben Krystallen einer Verbindung der beiden auftreten kann[1]). — Die Möglichkeit, dass eine derartige Verbindung von KCl mit Harnstoff in der Lösung bestehen kann, will ich jedoch durchaus nicht leugnen. Erstens weist vielleicht die, obwohl sehr schwache, Neigung zur Bildung der Kubooktaëder hierauf; zweitens ist bekannt, dass Harnstoff mit zahlreichen Salzen Additionsprodukte bildet. Ausser mit $NaCl$ sind dergleichen Verbindungen bekannt mit NH_4Cl, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $AgNO_3$ etc. Besonders die Existenz der Verbindung NH_4Cl + Harnstoff macht eine ähnliche bei Chlorkalium wahrscheinlich. Wie gesagt wird sie jedoch nur sehr schwach konstituiert sein, und hat sie nicht Stabilität genug, um in fester Form auftreten zu können.

KCl mit Kalilauge giebt nur auffallend reine und ziemlich dicke Würfel.

KCl mit Kaliumkarbonat soll angeblich in Oktaëdern krystallisieren. Ich fand nur sehr klare Würfel, oft mit einer stark abgestumpften Ecke, eine Erscheinung, die, wie wir wissen, nicht mit echter Oktaëderbildung zu verwechseln ist. — Sowohl KHO als K_2CO_3 sind also wirkungslos auf die Form des KCl, üben aber einen sehr starken Einfluss auf die Reinheit der Krystalle aus.

KCl mit Kaliumjodat soll angeblich ebenfalls in Oktaëdern krystallisieren. Ich fand folgendes. — KJO_3, das in den Lehrbüchern als regulär angegeben wird, krystallisiert aus heisser Lösung in milchweissen trüben Würfeln, oft mit Oktaëdern kombiniert, welche immer sehr klein sind. Im polarisierten Licht sind diese jedoch nicht isotrop, sondern deutlich und sogar ziemlich stark doppelbrechend. Die Doppelbrechung ist zu stark, um sie optischen Anomalien zuzuschreiben, und ist deshalb das KJO_3 wohl sicher anisotrop und vermutlich ebenso wie $(NH_4)JO_3$ quadratisch. Eine gemeinschaftliche Lösung des KJO_3 und KCl lässt deshalb sehr deutlich beide Salze, welche sich äusserlich

[1]) Dass das Fehlen einer Verbindung KCl + Harnstoff die Ursache der Unwirksamkeit des Harnstoffs auf die Form der KCl-Krystalle ist, ist um so wahrscheinlicher, als bei NH_4Cl, welches ebenso wie $NaCl$ mit CO_2NH_4 sich verbindet, die Formbeeinflussung durch Harnstoff eine sehr starke ist.

sehr ähnlich sehen, unterscheiden: das KJO_3 bildet trübe, kleine und doppelbrechende Pseudowürfel, das KCl dagegen viel grössere und wasserklare echte Würfel. Ausser auf die Grösse und die Reinheit übt das KJO_3 auch Einfluss auf die Form des KCl aus, indem sehr oft die Würfelecken durch Oktaëderflächen abgestumpft sind, welche oft bedeutende Dimensionen erhalten können. Reine Oktaëder habe ich jedoch nicht beobachtet. — Dieser ausgesprochene Einfluss des KJO_3 auf KCl ist auf den ersten Blick überraschend, weil das KJO_3 ein ziemlich schwer lösliches Salz ist, von dem man einen derartigen Einfluss auf das viel löslichere KCl nicht erwartet hätte. Der Einfluss hängt aber wahrscheinlich mit der Eigenschaft der Jodate zusammen, sich gern mit Chloriden und Jodiden zu verbinden. Derartige Verbindungen sind z. B. als gut krystallisierbare bekannt bei jodsaurem Natrium + Jodnatrium, bei jodsaurem Natrium + $NaCl$ etc. Auch existiert eine krystallinische Verbindung des sauren Kaliumjodats mit Chlorkalium ($KHJ_2O_6 + KCl$). Es ist also nicht unwahrscheinlich, dass eine ähnliche Verbindung zwischen dem neutralen KJO_3 und KCl besteht, obwohl man sie nicht in fester Form erhält und sie vermutlich nur instabil in der Lösung vorkommen wird.

KCl mit Quecksilberchlorid soll die bei den Alkalichloriden so selten erwähnten und überhaupt sehr problematischen Rhombendodekaëder zum Vorschein rufen. Die Angabe klingt an und für sich schon sehr unwahrscheinlich, weil ∞O nicht bloss niemals selbständig bei diesen Chloriden auftritt, sondern auch niemals in Spuren, nämlich als schmale Abstumpfung der Würfel- oder Oktaëderkanten, beobachtet worden ist. Ich habe auch bei meinen zahlreichen Beobachtungen diese Kanten immer sehr scharf ausgebildet gefunden. Wie ich schon beim Chlornatrium erwähnte, beziehen sich diese angeblichen Rhombendodekaëder wahrscheinlich nur auf „Trichterflächen". — Mischt man KCl und $HgCl_2$, so krystallisiert das rhombische Doppelsalz $2KCl + HgCl_2 + aq$ aus in kurzen dicken Säulen, welche von der Basis begrenzt sind und auf den ersten Anblick oft Würfeln sehr ähnlich sehen. Oft ist eins der beiden Prismenflächenpaare viel stärker entwickelt als das andere, so dass die Krystalle dann wie viereckige Tafeln aussehen und ohne Beobachtung in polarisiertem Licht (was sofort ihre Doppelbrechung zeigt) als flache Würfel erscheinen. Weil oft noch eine Pyramidenfläche als Abstumpfung der Kante $\infty P : 0P$ vorkommt, wage ich die Vermutung, dass man vielleicht diese Krystalle des Doppelsalzes für solche von reinem KCl betrachtet und sie als Würfel mit Kantenabstumpfung durch ∞O gedeutet hat. — Man kann jedoch, wenn man

nicht zuviel $HgCl_2$ zugefügt hat, so dass noch freies KCl übrig ist, gleich sehen, dass letzteres in den gewöhnlichen — oft trüben — Würfelchen mit ganz scharfen Kanten auskrystallisiert, so dass auch keine Spur von Rhombendodekaëdern anwesend ist.

KCl mit Bleioxyd. PbO ist bekanntlich nicht ganz ohne Wirkung in KCl-lösung, indem sich ein wenig unlösliches Bleioxychlorid bildet und etwas freies Kali entsteht. Merkbaren Einfluss auf die Form der KCl-Krystalle konnte ich hierbei aber nicht konstatieren, obwohl bei Gegenwart von Bleioxyd angeblich das KCl in Rhombendodekaëdern krystallisieren soll. Vielleicht sind hier wiederum die KCl-„Trichter“ für solche angesehen worden.

KCl mit Kohlenwasserstoffen soll angeblich Ikositetraëder bilden. Obwohl mir dies sehr fraglich vorkam, weil Kohlenwasserstoffe sich nicht in der wässerigen KCl-Lösung lösen, so versuchte ich vollständigkeitshalber noch sowohl Petroleum als Benzol und Xylol, jedoch — wie zu erwarten — ohne Resultat.

Ich habe ausser der obenstehenden Prüfung der in der Litteratur als formbeeinflussend angegebenen Substanzen noch eine Reihe anderer versucht. Diese waren hauptsächlich dieselben wie die bei $NaCl$ angewendeten Körper, nämlich: Borsäure, Kleesalz, Oxalsäure, Phosphorsäure, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, Fe_2Cl_6. — Sie sind fast alle wirkungslos; es entstehen immer nur Würfel von Chlorkalium, bisweilen die merkwürdige Abstumpfung einer Würfelecke oder die „Trichter“ zeigend. — Nur Chlorcalcium und Chlorkupfer zeigen etwas grössere oktaëdrische Abstumpfungen an allen vier Würfelecken[1].

Auch Cr_2Cl_6 und $CdCl_2$, die bei $NaCl$ noch deutlich Oktaëder resp. Kubooktaëder bilden, geben bei KCl nur Würfel.

Nur eine Substanz habe ich angetroffen, welche das Chlorkalium zwang, in Oktaëdern aufzutreten, nämlich das Bleichlorid, was um so auffallender ist, weil $PbCl_2$ schwer löslich ist. Es wird jedoch ein Doppelsalz gebildet, welches in doppelbrechenden Säulchen krystallisiert. Daneben entstehen scharfe Oktaëder (nebst Kubooktaëder) von Chlorkalium.

Im allgemeinen glaube ich also sagen zu können, dass Chlorkalium eine mehr ausgesprochene Abneigung gegen Oktaëderbildung besitzt als Chlornatrium (vollkommen ausgebildete Oktaëder habe ich nur bei Zufügung von $PbCl_2$, Kubooktaëder nur bei Gegenwart von Harnstoff

[1] Um diese hervorzurufen, muss man gewöhnlich die erwärmte Lösung einige Zeit (z. B. ein paar Stunden) stehen lassen. Die zuerst gebildeten Krystalle sind meistens reine Würfel, die späteren zeigen oktaëdrische Abstumpfungen.

und jodsaurem Kalium beobachtet). Oktaëdrische Abstumpfungen scheinen jedoch gleich leicht bei beiden Salzen (oder vielleicht noch etwas leichter bei Chlorkalium) aufzutreten.

Auch möchte ich noch bemerken, dass ich bei *KCl* niemals Neigung zur Bildung eines Trapezoëders beobachtet habe, welches bei Chlorammonium die gewöhnliche Form ist.

Ein merkwürdiger Unterschied gegenüber dem *NaCl* ist, dass bei *KCl* die fremden Körper einen viel geringeren Einfluss auf die Reinheit der ausgeschiedenen Krystalle haben. Während bei *NaCl* die Metallchloride meistens wasserklare Würfel ergaben, krystallisiert das *KCl* gewöhnlich trübe aus. Nur bei $CaCl_2$ und $CuCl_2$ fand ich viele reine Würfel. Fe_2Cl_6 gab dagegen trübe Würfel. Dass dennoch sehr gut bei Chlorkalium wasserklare Würfel entstehen können, bewiesen die Krystallisationen am *KHO*, K_2CO_3 und KJO_3.

Einen Einfluss auf die Grösse konnte ich ebenfalls nicht konstatieren. Fe_2Cl_6 und $CuCl_2$, welche bei *NaCl* günstig wirkten, sind ohne Einfluss bei *KCl*. Ich schreibe dieses dem zu, dass bei *NaCl* meistens instabile, bei *KCl* stabile Doppelsalze entstehen, welche letztere die zu dem Wachstum der Krystalle gewünschte „Elastizität“ der Lösung nicht hervorrufen. — Nur KJO_3 ruft die Bildung grösserer *KCl*-Würfel hervor.

Im ganzen wird man also behaupten können, dass $PbCl_2$ den deutlichsten Einfluss auf die *KCl*-Krystalle ausübt und in dieser Hinsicht dieselbe Wichtigkeit für *KCl* hat, wie der Harnstoff für *NaCl*.

Bromkalium und Jodkalium.

KBr und *KJ* bilden aus ihren rein wässerigen Lösungen bedeutend grössere Krystalle als *KCl* und *NaCl*. Wendet man zur Krystallisation Lösungen in einer Menge von $^1/_2$—1 Liter an, und lässt man diese bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so kann man *NaCl* und *KCl* nicht leicht in Würfel von über 1—2 mm züchten, dagegen erhält man *KBr* und besonders *KJ* leicht in Würfeln von $^1/_2$—1 cm Seitenlänge, welche ausserdem gewöhnlich sehr klar sind. Auch ohne diese absichtlich angestellten Versuche kann man schon diesen sehr starken Unterschied in der Grösse sehen an den im Handel vorkommenden vier Salzen. Von jedem Chemikalienhändler erhält man *KCl* und *NaCl* als kleine trübe Krystalle, *KBr* und *KJ* dagegen als ziemlich grosse und oft klare Würfel.

Zugleich ist dieser Unterschied wiederum ein Beweis dafür, wie wenig die Übersättigung mit der erreichbaren Grösse der Krystalle zu

thun hat. Chlornatrium bildet ein Hydrat und zeigt deshalb das Vermögen der Übersättigung in ziemlich starkem Grade; *KCl*, *KBr* und *KJ* bilden kein Hydrat und zeigen deshalb keine (oder wahrscheinlich richtiger: nur eine äusserst geringe) Übersättigung, dennoch bildet *NaCl* kleine, *KCl* ebenfalls kleine, jedoch *KBr* und *KJ* bedeutend grössere Krystalle. — Wir sehen hier also wiederum ganz deutlich, wie das Dimensionsmaximum der krystallisierbaren Substanzen eine Eigenschaft der festen Substanz selbst ist, und dass ihre Ursache nicht in Eigenschaften der Lösung zu suchen ist. Zwar können Übersättigung und Löslichkeit oft ein wenig zu gunsten influenzieren, die Ursache des grossen oder geringen Maximums liegt jedoch nicht hierin, sondern in den Krystallen selbst.

Wie gesagt erhält man *KBr* und *KJ*, wenn einigermassen grosse Quantitäten Lösung angewendet werden, leicht in centimetergrossen und klaren Würfeln. Unter dem Mikroskop entstehen jedoch oft trübe Würfel, die Zufügung einer geringen Quantität *KHO* oder K_2CO_3 genügt jedoch, um ganz klare Krystalle zu bekommen[1]. — Es entstehen hierbei fast immer scharfeckige Würfel, obwohl man einigemal durch Oktaëder abgestumpfte Ecken wahrnimmt. An den grossen Krystallen (wie sie in grosser Menge Lösung entstehen) sind diese Flächen sogar oft sehr deutlich zu sehen.

Ich habe auch bei *KBr* und *KJ* verschiedene fremde Körper in der Lösung angewendet. Hier war natürlich nur die Rede von der Formbeeinflussung, weil wie gesagt die beiden Salze schon in wässeriger Lösung in genügend grossen und klaren Krystallen entstehen; die rein wässerige Lösung ist hier also nicht wie bei *KCl* und *NaCl* eine sehr ungünstige und braucht nicht durch fremde Körper verbessert zu werden.

Harnstoff übt weder auf *KBr* noch auf *KJ* Einfluss aus; es entstehen hierdurch keine Oktaëder wie bei *NaCl*, oder Kubooktaëder wie bei *KCl*. — Es hängt dies wahrscheinlich zusammen mit der Unfähigkeit des *KBr* und *KJ*, eine Verbindung mit dem Harnstoff einzugehen.

Auch mit anderen Körpern (zahlreichen Metallbromiden und -jodiden) war ich nicht so glücklich eine Substanz anzutreffen, welche Oktaëder von *KBr* und *KJ* bildet[2]. Auch hier kann nur der Zufall wiederum

[1] Bei der Zufügung des *KHO* erhält man bei beiden Salzen leicht die merkwürdige, oft ansehnliche Abstumpfung einer Würfelecke, welche, wie ich schon oft erwähnte, nicht mit richtiger Oktaëderbildung zu verwechseln ist.

[2] Auch Jod in *KJ*-lösung gelöst gab nur Würfel, bald mit, bald ohne oktaëdrischen Abstumpfungen.

eine Substanz finden lassen, welche stark formbeeinflussend wirkt. Eine derartige auf Grund bekannter Eigenschaften anzuweisen, ist uns bis jetzt noch vollkommen unmöglich[1]).

Chlorammonium.

Bekanntlich krystallisiert das NH_4Cl, obwohl ebenfalls regulär wie die übrigen wasserfreien Alkalihaloïdsalze, in ganz abweichenden Formen, nämlich gewöhnlich in den merkwürdigen spitzen Trapezoëdern, Halbflächner des Leucitoëders $3O3$. Tschermak entdeckte im Jahre 1881 zuerst richtig an den Salmiakkrystallen ein erstes Beispiel der bis dahin nur als theoretisch möglich angenommenen plagiëdrischen oder gyroëdrischen Hemiedrie[2]). Eine sehr gewöhnliche Kombination ist das Trapezoëder $3O3$ mit einem Ikositetraëder $2O2$, welche die Endkanten abstumpft und die Endecken von kleinen vierflächigen Zuspitzungen versieht. — Auch entstehen bisweilen noch andere flächenreiche Formen, welche indes durch ihre auffallend starke Verzerrung und partielle Ausbildung nur schwer zu deuten sind.

Es ist nicht leicht diese überaus interessanten Salmiakkrystalle in einigermassen beträchtlicher Grösse zu züchten. Aus einer rein wässerigen Lösung, selbst wenn sie in grossen Quantitäten (z. B. einigen Litern) angewendet wird, entstehen immer nur kleine Körner (unter 1 mm Durchmesser) oder mit Vorliebe farrenkrautähnliche Skelette, deren Queräste knopfförmig verdickt sind.

Betrachtet man diese Gebilde unter dem Mikroskop, so ergiebt sich deutlich, dass diese keulenförmigen Äste oft fazettiert sind und aus Trapezoëdern oder ihrer Kombination mit dem vollständig oder partiell entwickelten Ikositetraëder $2O2$ bestehen. — Die Salmiakskelette bestehen also durchaus nicht aus aneinander gereihten Oktaëdern, wie man bisweilen in den Lehrbüchern erwähnt findet[3]), und wie es bei anderen in regulären Skeletten auftretenden Körpern vorkommt, wie bei Magneteisen, Gold u. s. w., bei welchen Körpern das Oktaëder auch in isolierten Krystallen selbständig vorkommt, was bei Chlorammonium nicht der Fall

---

[1]) Nachträglich kann ich jedoch erwähnen, dass es mir endlich gelang, in dem Bleijodid (welches bekanntlich ein Doppelsalz mit KJ bildet), eine Substanz zu entdecken, welche Jodkalium-Oktaëder gab. — Andere schwere Metalljodide, wie die des Quecksilbers und Silbers, sind jedoch ohne Einfluss. — Auch KBr krystallisiert aus $PbBr_2$-haltiger Lösung in Oktaëdern.

[2]) Später wurden auch weitere Beispiele derselben Art Hemiedrie bei anderen Körpern, wie z. B. Kupferoxydul, entdeckt.

[3]) Z. B. in Gmelin-Kraut **1**, 2, 566; Graham-Otto **3**, 477.

ist. Sind die Keulen des NH_4Cl — wie es oft vorkommt — abgerundet, so kann man sie leicht fazettiert bekommen durch Zufügung einer geringen Menge Eisenchlorid (welche Substanz eine merkwürdige Vermehrung des Krystallisationsvermögens des Salmiaks verursacht).

Bildet also das Chlorammonium eben so kleine Krystalle wie die Würfel des $NaCl$ und KCl, und kann man diese auch durch Vermehrung der Lösung nicht grösser erhalten, so dass man hier wiederum ein deutliches Beispiel eines Dimensionsmaximums hat[1]), so steht, was die Reinheit der Krystalle betrifft, das NH_4Cl im scharfen Kontrast mit $NaCl$ und KCl. Während letztere oft trübe, milchweisse Kryställchen bilden, sind die Krystallkörner des NH_4Cl wasserklar oder enthalten nur vereinzelte grössere Mutterlaugeeinschlüsse. Die zahlreichen staubfeinen Einschlüsse trifft man hier nicht an. Die Ursache dieses Kontrastes vermute ich — wie früher angegeben — in der stärkeren Kapillarattraktion zwischen Lösung und festem Salz bei NH_4Cl verglichen mit $NaCl$ und KCl.

Was den Einfluss fremder Substanzen betrifft, so brauchen diese — weil die Reinheit des Salmiaks schon tadellos ist[2]) — nur Einfluss zu haben auf Form und Grösse der Krystalle.

Was diesen Einfluss fremder Substanzen auf die Form der Salmiakkrystalle betrifft, so war der erste Stoff, welchen ich wählte, wiederum der Harnstoff, welchen ich schon früher bei den anderen Alkalihaloïdsalzen anwandte.

Salmiak mit Harnstoff giebt nicht die gewöhnlichen Krystallskelette des NH_4Cl, jedoch auffallend schöne Würfel, die wasserklar, ziemlich gross und ganz scharfkantig sind, ohne andere Krystallflächen. Wir haben hier also eins der frappantesten Beispiele von Formänderung, welches das des $NaCl$ durch Harnstoff an Deutlichkeit sogar noch übertrifft[3]). — Vielleicht, dass die Bildung einer Verbindung CON_2H_4

[1]) Dies ist um so auffallender, weil gerade die Löslichkeit des Chlorammoniums (35 Teile in 100 Teile Wasser bis 15°) eine zur Bildung grosser Krystalle günstige wäre. Das Salz steht in Löslichkeit zwischen Alaun (12 Teile) und Natriumchlorat (95 Teile), welche beide sehr grosse Krystalle liefern.

[2]) Was insofern glücklich ist, weil die zur Bildung klarer Krystalle am stärksten beitragende Kali und Natron hier natürlich nicht anwendbar sein würden.

[3]) Ich glaubte die oben beschriebene Formveränderung des Salmiaks durch Harnstoff zum ersten Male beschrieben zu haben, als Herr Professor Arzruni so freundlich war, mich aufmerksam zu machen, dass schon Romé de l'Isle sie in seiner Krystallographie, 2. édit. 1783, **1**, 379, Note 278 anführt. Als erste Beobachter werden darin Rouelle und Bernard angeführt. Direkte Versuche über denselben Gegenstand machten später Fourcroy und Vauquelin (Ann. de chim.

$+ NH_4 Cl$, welche nach Dessaignes in zerfliesslichen Tafeln krystallisieren soll, hierzu beiträgt.

Starke Salzsäure hatte wenig Einfluss auf die Form des Salmiaks, ebenso wenig Ammoniak; es entstanden fast dieselben farrenkrautähnlichen Skelette wie aus der rein wässerigen Lösung. Auch Borsäure, Oxalsäure Phosphorsäure hatten keinen Einfluss auf die Form.

Einen sehr ausgesprochenen Einfluss hatten dagegen die zahlreichen Metallchloride, indem hierdurch fast ausnahmslos der Salmiak in Würfeln krystallisierte. Der erste, welcher die Erscheinung bei Eisenchlorid, Kupferchlorid, *Ni-*, *Co-*, *Mn-*, *Cd*-Chlorid beobachtete, war Lehmann, welcher hierbei die so überaus interessanten Mischungserscheinungen wahrnahm, welche ich in einem späteren Abschnitt näher zu besprechen hoffe. — Vorläufig sei hier nur die Formbeeinflussung des Salmiaks erwähnt.

Salmiak mit Eisenchlorid. Der günstige Einfluss des $Fe_2 Cl_6$ auf die Grösse der Salmiakkrystalle wurde schon 1881 von Foullon konstatiert; er züchtete aus schwach $Fe_2 Cl_6$-haltigen Lösungen die schönen $NH_4 Cl$-Ikositetraëder, welche Tschermak zum Nachweis der gyroëdrischen Hemiëdrie an diesem Körper führten. Es ist dieser Einfluss — wie ich vorher erwähnte — recht gut unter dem Mikroskop zu sehen. Bringt man einige Krystallkörner oder Skelette des $NH_4 Cl$ in ein wenig der gesättigten rein wässerigen Lösung dieses Salzes unter das Mikroskop, so beobachtet man, dass ihre Umrisse oft gerundet sind und sie sich nicht oder nur schwer fazettieren. Bringt man ein wenig $Fe_2 Cl_6$ in die Lösung, so hört diese auffallende Krystallisationsträgheit auf und die eirunden Körner und keulenförmigen Skelette erhalten rasch Krystallflächen.

Ist die Zufügung des $Fe_2 Cl_6$ etwas beträchtlicher, so entstehen Würfel des Salmiaks, welche, wie Lehmann nachwies, durch Aufnahme von $Fe_2 Cl_6$ gelb gefärbt sind. Sie sind jedoch oft nicht gefärbt, so dass man das Phänomen der Mischung sehr gut von dem der Formbeeinflussung unterscheiden kann.

1799, **31**, 66 und **32**, 130) und bestätigten die „Umkehrung" der Gestalten der Chloride von *Na* und NH_4. (Der Ausdruck „Umkehrung" wurde gebraucht, weil man ursprünglich die Salmiakkrystalle für Oktaëder ansah.) — Merkwürdig ist es, dass dieser interessante Krystallisationsversuch fast völlig in Vergessenheit geraten zu sein scheint. Keines der allgemein gebrauchten deutschen Lehrbücher erwähnt sie. Weder in den Handbüchern der Chemie von Gmelin-Kraut und Graham-Otto, noch in denen der chemischen und physikalischen Krystallographie von Rammelsberg, Groth, Schrauf, ebensowenig in einem der mineralogischen Lehrbücher von Naumann-Zirkel, Tschermak, Quenstedt etc. finde ich sie erwähnt, während die Bildung von *NaCl*-Oktaëdern durch Harnstoff in fast allen beschrieben ist.

Auch die anderen von Lehmann angegebenen Chloride: $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$ gaben meistens schon bei gewöhnlicher Temperatur Salmiakwürfel. Es mag hier erwähnt sein, dass bei diesen Mischversuchen oft reichlich Wachstumsfiguren des Salmiaks auftreten, wie Rosetten, eingeschnürte Würfel etc. Neben diesen entstehen jedoch immer verschiedene gut ausgebildete Würfel mit geraden Kanten und ebenen Flächen.

Salmiak mit Kupferchlorid giebt dagegen beinahe ausschliesslich Wachstumsfiguren und fast keine guten Würfel.

Salmiak mit Kadmiumchlorid oder mit Zinkchlorid giebt Würfel, besonders bei Erwärmung der Lösung. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen meistens nur die gewöhnlichen Farrenkrautskelette, welche bei $ZnCl_2$ sehr schön fazettierte Spitzen besitzen.

Salmiak mit Magnesiumchlorid giebt sowohl in der Wärme als in der Kälte die gewöhnlichen Skelette, so dass dem $MgCl_2$ jede formbeeinflussende Kraft abgeht.

Salmiak mit Aluminiumchlorid bildet ebenfalls Skelette, doch sind diese merkwürdig scharf fazettiert; man erblickt sehr deutlich die spitzen vierflächigen Endigungen. Bei etwas reichlichem Zusatz von Al_2Cl_6 krystallisiert der Salmiak in der für dieses Salz so seltenen Form von Oktaëdern.

Der oben erwähnte „fazettierende" Einfluss einiger Substanzen auf den Salmiak ist sehr merkwürdig. Eisenchlorid besitzt ihn, wie früher erwähnt; ebenso $ZnCl_2$, doch besonders stark Al_2Cl_6. Runde Salmiakkörner (so wie sie das gewöhnliche im Chemikalienhandel vorkommende Salz liefert) bekommen in einer Al_2Cl_6-haltigen konzentrierten Salmiaklösung sehr rasch geradlinige polygonale Umrisse, und bald sieht man die Fazetten spiegeln, während sie in einer gesättigten Salmiaklösung rund bleiben. Diese Eigenschaft ist gerade beim Salmiak von praktischer Wichtigkeit, weil dieses Salz krystallographisch so ungemein interessant ist, und die Bildung der oft schwer zu entziffernden und verzerrten flächenreichen Krystalle in möglichster Grösse und Schärfe immerhin sehr erwünscht bleibt. Es ist zu diesem Zwecke vielleicht $ZnCl_2$ und besonders Al_2Cl_6 ebenso geeignet als das Fe_2Cl_6 (das von Foullon angewendete Mittel zur Züchtung schöner Salmiakkrystalle). Ich habe mich längere Zeit beschäftigt mit dem Züchten grösserer Salmiakkrystalle in den beiden letzterwähnten, mikroskopisch als fazettierend erkannten Lösungen und hierbei folgendes erreicht: Salmiak in $ZnCl_2$-lösung gezüchtet, gab Würfel von $^1/_2$ bis 1 cm kombiniert mit Tetrakishexaëder und Ikositetraëder. Salmiak in Al_2Cl_6-lösung bildet

wasserklare Oktaëder mit Kantenzuschärfung von Triakisoktaëder, welche oft bedeutende Dimensionen (1 bis 2 cm) erreichen. Leider sind ihre Flächen meist stark gewölbt.

Die Ursache dieses günstigen Einflusses auf die Grösse und Schönheit der Salmiakkrystalle glaube ich hier wiederum in der Existenz eines leicht dissociierbaren Doppelsalzes in der Lösung suchen zu müssen. Fe_2Cl_6, $ZnCl_2$ und vielleicht auch Al_2Cl_6 bilden höchstens sehr zerfliessliche und wahrscheinlich ziemlich instabile Doppelchloride mit Salmiak. Wo gut krystallisierende, sehr stabile Doppelsalze auftreten, wie bei $CuCl_2$ und $CdCl_2$, oder wo Doppelsalzbildung ganz zu fehlen scheint, wie bei $BaCl_2$ und $CaCl_2$, ist der Einfluss nicht oder wenigstens viel schwächer vorhanden.

Salmiak mit Chromchlorid bildet zahlreiche hübsche Würfel.

Dagegen sind Chlorbaryum, Chlorstrontium und Chlorcalcium vollkommen wirkungslos; es bilden sich ganz ähnliche Salmiakskelette wie aus der rein wässerigen Lösung.

Dasselbe ist der Fall mit Bleichlorid ($PbCl_2$), Quecksilberchlorid ($HgCl_2$), Zinnchlorid ($SnCl_4$) und Goldchlorid ($AuCl_3$).

Bei all diesen vier mit NH_4Cl Doppelsalze bildenden Chloriden entstehen nur die Farrenkrautskelette des Chlorammoniums; nur bei $HgCl_2$ kommen einige Würfel vor, welche jedoch sehr zurückweichen gegen die Skelette.

Platinchlorid konnte natürlich nicht angewendet werden wegen der Bildung des unlöslichen Platinsalmiaks.

Es wurden weiter noch einige Ammoniumsalze[1]) mit Salmiak krystallisiert.

Es erwiesen sich einige, wie NH_4NO_3, $(NH_4)H_2PO_4$, als vollständig unwirksam, indem nur die gewöhnlichen Salmiakskelette entstanden; dagegen hatten andere, bei welchen man durchaus keine Beeinflussung erwartet hätte, sehr auffallenden Einfluss. Das merkwürdigste Beispiel in dieser Beziehung ist wohl das Ammoniumsulfat, welches den Salmiak immer in scharfe isotrope Würfel auskrystallisieren lässt.

Ammoniummolybdat-Zufügung giebt NH_4Cl-Würfel, dagegen ist Ammoniumwolframat ohne Einfluss (wobei jedoch die schlechte Löslichkeit letzteres Salz in Betracht genommen werden soll).

Ammoniumchromat und Ammoniumpermanganat geben den Salmiak als Skelette und nicht als Würfel.

---

[1]) Es kommen hier selbstverständlich nur sehr gut lösliche in Betracht, von schlecht löslichen, wie z. B. NH_4ClO_3 und NH_4ClO_4, kann man kaum Einfluss erwarten.

Das Gesamtresultat obenstehender Untersuchungen über die Formbeeinflussung des Salmiaks durch andere Körper lässt sich also kurz wie folgt zusammenfassen.

Die Bildung von Salmiakwürfeln leicht hervorrufend: Harnstoff, Fe_2Cl_6, Cr_2Cl_6, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$; in schwächerem Massstabe: $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$, $HgCl_2$.

Salmiakoktaëder bildend: Al_2Cl_6.

Ohne Einfluss, also nur die gewöhnlichen farrenkrautähnlichen Salmiakskelette bildend: $PbCl_2$, $SnCl_4$, $AuCl_3$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $SrCl_2$, $CaCl_2$, NH_3, HCl, H_3PO_4, H_3BO_3, Oxalsäure und die meisten Ammoniumsalze.

Wir sehen also, dass die Formänderung bei Salmiak eine bedeutend leichtere ist, als bei den anderen Alkalichloriden. Während das Chlornatrium fast nur von Harnstoff beeinflusst wird und diese Beeinflussung gewöhnlich so geringfügig ist, dass hierdurch fast immer nur einige vereinzelte Oktaëder neben vielen Würfeln entstehen, wird die Formänderung bei Chlorammonium von zahlreichen Substanzen, besonders von Chloriden schwerer Metalle hervorgerufen und ist eine sehr vollkommene. Ja diese Formänderung ist so überaus leicht, dass man, wie ich früher (S. 272) anführte, fast verführt wird anzunehmen, dass die Würfelform die eigentlich stabile, die echte für Salmiak ist, dass jedoch die eigene wässerige Lösung ungünstig auf diese Form wirkt und deshalb die abnormale Form der Trapezoëder hervorruft, dass jedoch eine geringe Zufügung anderer Substanzen dieses abnormale Verhalten aufhebt und wieder die normalen Würfel erscheinen lässt.

Insoweit hört das NH_4Cl auf, eine auffallende Ausnahme zu den übrigen Alkalichloriden zu bilden und steht deshalb nicht länger in schroffem Kontrast zu KCl, $RbCl$ und $CsCl$ und besonders zu NH_4J, was bekanntlich nicht wie NH_4Cl und NH_4Br Trapezoëder, sondern Würfel bildet.

Auch will ich noch aufmerksam machen auf die Thatsache, dass so selten Oktaëder des Salmiaks durch Zufügung fremder Körper entstehen. Unter den zahlreichen versuchten Substanzen habe ich nur eine einzige, das Aluminiumchlorid, angetroffen, welche Salmiakoktaëder lieferte. Auch fehlen oktaëdrische Abstumpfungen, welche so oft an den Würfeln der übrigen Alkalichloride entstehen, den Salmiakwürfeln fast vollkommen. — Weiter ist noch zu erwähnen, dass ich die so oft bei $NaCl$ und KCl auftretenden „Trichter“ (sanduhrförmige Würfelskelette) bei NH_4Cl niemals beobachtet habe.

Schliesslich bleibt wiederum auch bei dem Salmiak die alte Frage offen: Was ist die Ursache der Formänderung?

Stellen wir die inaktiven fremden Substanzen zur einen, die würfelbildenden zur anderen Seite und versuchen wir eine gemeinschaftliche Eigenschaft der zu der letzten Kategorie gehörenden Körper aufzufinden. Zuerst denkt man wiederum an die Neigung zur Bildung von Verbindungen mit NH_4Cl. Nicht bloss der Harnstoff bildet eine solche, sondern auch die meisten aktiven Metallchloride bilden Doppelsalze mit dem NH_4Cl, wie $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2aq$, wie $CuCl_2 + 2NH_4Cl + 2aq$ etc. — Jedoch auch bei den inaktiven, wie $MgCl_2$, $HgCl_2$, sind derartige Doppelsalze mit NH_4Cl bekannt. Andererseits ist bei $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$ keine Verbindung mit Salmiak bekannt, doch ebenso wenig bei $BaCl_2$, $SrCl_2$ und $CaCl_2$. Mit der Doppelsalzbildung hängt also die Formbeeinflussung nicht zusammen. — Die Zerfliesslichkeit ist auch nicht die Ursache: zwar sind Harnstoff $+ NH_4Cl$, $Fe_2Cl_6 + 4NH_4Cl + 2aq$ zerfliesslich, doch das inaktive $CaCl_2$ noch in viel stärkerem Maasstabe. — Bestimmte Fingerzeige, um im voraus zu bestimmen, die und die Substanz wird formbeeinflussend auf den Salmiak wirken, haben wir also hier ebensowenig wie bei $NaCl$. Auch hier können nach meiner Ansicht nur Untersuchungen der Kapillaritätserscheinungen Licht bringen.

Es schien mir interessant, auch noch das Bromid und Jodid des Ammoniums kurz zu untersuchen.

Bromammonium.

Das Bromammonium (NH_4Br), über dessen Form ich nirgends etwas angegeben finde, scheint in ähnlichen Trapezoëdern zu krystallisieren wie der Salmiak; es entstehen bei der Verdunstung der rein wässerigen Lösung dieselben farrenkrautähnlichen Skelette, und die senkrecht auf dem Hauptnerv stehenden Äste bilden dieselben keulenförmigen Gebilde, wie bei NH_4Cl.

Ebenso wie bei letzterem Salze sind die Krystalle des NH_4Br wasserklar (niemals trübe und milchweiss) und zwischen gekreuzten Nicols vollständig isotrop.

Nimmt man die Krystallisation des Bromammoniums in harnstoffhaltiger Lösung vor, so bilden sich klare scharfe Würfel (ohne oktaëdrische Abstumpfung der Ecken). Ausser isolierten grösseren Würfeln entstehen vielfach in Schnüre aneinander gereihte kleinere Würfelchen. — Es hat also Harnstoff denselben Einfluss auf NH_4Br als auf Salmiak.

Bromammonium mit Eisenbromid giebt nur dieselben farrenkrautförmigen Skelette sowohl durch Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur als durch Abkühlung der warmen Lösung.

Eisenchlorid hatte natürlich ebensowenig Einfluss, weil es sich mit NH_4Br in Fe_2Br_6 umsetzt.

Bromammonium mit einigen anderen Metallbromüren, wie Eisenbromür, Nickelbromür etc., gab ebenfalls kein besseres Resultat.

Chromchlorid dagegen gab Würfel des NH_4Br (allerdings neben vielen Rosetten und eingeschnürten Würfeln). Al_2Cl_6 dagegen hatte kein Resultat, indem nur die gewöhnlichen Skelette entstanden.

Bleibromid ($PbBr_2$) giebt Würfel des NH_4Br.

Bromammonium scheint also bedeutend schwieriger als Salmiak die Umwandlung der trapezoëdrischen Skelette in Würfel zu erleiden, weil hier nur Harnstoff, Cr_2Cl_6 und $PbBr_2$ diesen Effekt haben. Metallbromüre (deren übereinstimmende Chlorüre bei Salmiak sehr stark influenzieren) sind hier ohne Einfluss.

Jodammonium.

Das Jodammonium (NH_4J) weicht merkwürdigerweise (wie es übrigens mehrmals bei den Jodiden vorkommt) von NH_4Cl und NH_4Br ab, indem es keine Trapezoëder oder Farrenkrautskelette, sondern schon aus der wässerigen Lösung klare scharfe Würfel bildet. Obwohl sich keine eigentliche Oktaëder und Kubooktaëder bilden, zeigt NH_4J doch bisweilen die früher bei $NaCl$ und KCl beschriebene oft sehr starke Abstumpfung einer einzigen Würfelecke.

Weil bei Jodammonium schon die Würfelform ohne Zufügung fremder Substanzen in der Lösung auftritt, haben wir eigentlich von einer derartigen Zufügung nicht viel zu erwarten. Die Trapezoëderform, welche bei Salmiak schon so leicht in die Würfelform überging, scheint bei NH_4J so instabil zu sein, dass sie eigentlich nicht bestehen kann. Eine Rückbildung von der Würfelform in die Trapezoëderform durch fremde Körper ist kaum zu erwarten.

Die Krystallisation in harnstoffhaltiger Lösung lieferte auch nur die gewöhnlichen klaren Würfel. — Ebenso erzeugten verschiedene in Jodammonium lösliche Metalljodide, wie CdJ_2, HgJ_2, AgJ, durchaus keine Formänderung.

Schon betrachtete ich jede Formänderung des Jodammoniums durch fremde Körper als unerreichbar, als der Zufall mich hier zuletzt ein paar Fälle sehr starker Formbeeinflussung entdecken liess. Bringt man in eine gesättigte NH_4J-Lösung ein wenig Eisenchlorid (entweder als ein Tropfen konzentrierter Lösung oder als Körnchen), so zersetzt sich dieses Fe_2Cl_6 bekanntlich, indem sich Eisenjodür und freies Jod bilden. Dampft man diese dunkel rotbraune Lösung etwas ein, so

krystallisiert das Jodammonium in scharfen Oktaëdern aus. Besonders der erste Krystallanschuss enthält zahlreiche reine Oktaëder, später bilden sich auch Oktaëder mit durch den Würfel abgestumpften Ecken und endlich Kubooktaëder. Später scheinen in der kalten Lösung die Würfelflächen auf Kosten der Oktaëderflächen weiter zu wachsen, so dass die reinen Oktaëder dann seltener werden. — Sehr schön lassen sich die Oktaëder beobachten, wenn man dem Objektglas bald links, bald rechts eine geringe Neigung giebt[1]); es strömen dann die zahlreichen Oktaëder und Kubooktaëder hin und her und lassen sich sehr schön körperlich betrachten. — Es sei noch bemerkt, dass die Oktaëder vollständig farblos und isotrop sind und also keine Spur von Eisensalz beigemischt enthalten.

Dass die Oktaëderbildung keine zufällige, z. B. durch bestimmte günstige Konzentrationsverhältnisse bedingte, war, davon überzeugte ich mich durch zahlreiche Wiederholungen des Versuchs; es gelang mir jedesmal die Oktaëder zu bekommen. — Dennoch war es nicht leicht zu entdecken, was bei diesem Versuch die eigentliche formbeeinflussende Substanz war. Im Anfang glaubte ich diese in dem Jod suchen zu müssen; es war dies jedoch nicht der Fall, weil aus einer Jodauflösung in konzentrierter NH_4J-Lösung letzteres Salz wie gewöhnlich in Würfeln auskrystallisiert. Ebensowenig bilden die bei der Zersetzung des Fe_2Cl_6 durch Jodammonium entstehenden NH_4Cl oder FeJ_2 die wirksamen Substanzen, denn ersteres hat keinen, letzteres nur einen geringen Einfluss (es bilden sich nur einige Kubooktaëder des NH_4J). Das Auftreten der vielen gut ausgebildeten Jodammoniumoktaëder ist also noch einigermassen rätselhaft und ist vielleicht die Ursache in dem Zusammenwirken aller anwesenden Substanzen zu suchen.

Merkwürdig ist auch, dass das Eisenchlorid bei Jodkalium — wo es dieselbe Zersetzung erleidet — wiederum nicht den geringsten Einfluss hat, indem nur — wie gewöhnlich — Würfel und keine Oktaëder entstehen.

Eine zweite formbeeinflussende Substanz war das Chromchlorid. Eine gesättigte NH_4J-Lösung, mit viel grüner Cr_2Cl_6-Lösung versetzt, giebt nach dem Erwärmen eine reichliche Krystallisation kleiner scharfer Oktaëder. Lässt man diese längere Zeit stehen, so bilden sich gerade wie im vorigen Falle Kubooktaëder, indem die $\infty O \infty$-Flächen auf Kosten der O-Flächen anwachsen.

[1]) Am besten erreicht man dies, indem man dem Mikroskop durch ein unter einen der Füsse geschobenes Stückchen dickes Papier eine geringe Abweichung aus der Vertikalstellung giebt und jetzt den Objekttisch hin und her dreht; das Präparat erhält hierdurch die gewünschten schwachen Neigungen.

Auf Jodkalium hat Chromchlorid nicht den geringsten Einfluss, indem hier die gewöhnlichen Würfel entstehen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch Bleijodid (PbJ_2) die Bildung kleiner Jodammoniumoktaëder hervorruft (ebenso wie dies bei Jodkalium der Fall war).

Überblicken wir die hauptsächlichsten Resultate der angeführten Versuche über Formbeeinflussung der untersuchten Alkalihaloïdsalze durch fremde Körper, so lassen sie sich in folgender Tabelle zusammenstellen:

Alkalihaloïdsalze	Aus wässeriger Lösung	Mit Harnstoff	Mit Chromchlorid	Mit Eisenchlorid	Mit Bleichlorid (resp. -bromid und -jodid)[3]
$NaCl$	Würfel	Oktaëder	Oktaëder	Würfel	Würfel[4]
KCl	Würfel	Kubooktaëder	Würfel	Würfel	Oktaëder
KBr	Würfel	Würfel	Würfel	Würfel	Oktaëder
KJ	Würfel	Würfel	Würfel	Würfel	Oktaëder
NH_4Cl[1]	Trapezoëder	Würfel	Würfel	Würfel	Trapezoëder
NH_4Br	Trapezoëder	Würfel	Würfel	Trapezoëder	Würfel
NH_4J	Würfel	Würfel	Oktaëder	Oktaëder[2]	Oktaëder

Als letzte Bemerkung will ich noch anführen, dass der Harnstoff, welcher für die Alkalihaloïdsalze eine so starke formbeeinflussende Kraft besitzt, durchaus nicht im allgemeinen diesen Einfluss auf andere Körper ausübt. Ich wähle hierzu das Natriumchlorat, welches seine gewöhnliche Würfelform sehr leicht durch Zufügen anderer Substanzen in der Lösung in Tetraëder oder Rhombendodekaëder umsetzt. Eine Krystallisation aus harnstoffhaltiger Lösung gab jedoch nur die scharfen Würfel (höchstens mit durch schmale ∞O-Flächen abgestumpften Kanten). — Auch die andern auf die Form der Alkalihaloïdsalze stark influenzierenden Körper, das Cr_2Cl_6 und das Fe_2Cl_6, hatten nicht den geringsten Einfluss.

[1]) Nur eine Substanz, das Al_2Cl_6, liess Salmiak in Oktaëder krystallisieren.

[2]) Wie vorher erwähnt, wirkt hier nicht (ebensowenig wie bei KJ, KBr und NH_4Br) das reine Fe_2Cl_6, indem es von den Bromiden in Fe_2Br_6, von den Jodiden in FeJ_2 umgewandelt wird.

[3]) Bei den Alkalichloriden ist das $PbCl_2$, bei den Bromiden das $PbBr_2$ und bei den Jodiden das PbJ_2 anzuwenden.

[4]) In der merkwürdigen Ausbildung der hohlen Trichter, welche nicht mit Oktaëdern verwechselt werden sollen.

Um die Formbeeinflussung bei $NaClO_3$ zu studieren, würden wir eine vollständig neue Reihe Versuche anstellen müssen; alle unsere bei den Alkalihaloïdsalzen gewonnenen Erfahrungen helfen uns hier nichts.

Dasselbe gilt bei Alaun, dessen Überführung von der gewöhnlichen Oktaëderform in die nächstbeliebte Würfelform schon bedeutend schwieriger ist (was nach den bisherigen Erfahrungen nur in einer sehr schwach basischen Lösung zu gelingen scheint); er ist vollkommen unempfindlich gegen Harnstoff und die beiden Chloride.

Substanzen, welche im allgemeinen die Eigenschaft haben, Würfel in Oktaëder oder umgekehrt überzuführen, bestehen also nicht.

Der richtige wissenschaftliche Angriff auf das krystallographisch so interessante Problem der Formbeeinflussung scheint mir — wie ich schon mehrmals hervorhob — nur in der Untersuchung der Unterschiede in der Kapillarattraktion der verschiedenen Krystallflächen zu den verschieden zusammengesetzten Lösungen zu bestehen.

Einiges über die labilen Gleichgewichtszustände bei Gemengen zweier Stoffe unterhalb der Schmelztemperatur beider.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 1 Textfigur.)

An einer früheren Stelle[1]) teilte ich mit, dass die labilen Gleichgewichtszustände bei reinem Wasser, sowie bei Gemengen von Wasser mit Luft und von Wasser mit Kohlensäure sich unterhalb der Schmelztemperatur des Wassers herstellen liessen. Dabei ist als Schmelztemperatur diejenige bezeichnet, oberhalb deren ein Festwerden vollständig unmöglich ist. Auf Grund jener Versuche glaubte ich der Isotherme eines Gemenges von zwei Stoffen unterhalb der Schmelztemperatur jedes derselben eine Form geben zu können, die in ihren Unterabteilungen analog gebildet ist, wie die Isotherme für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur.

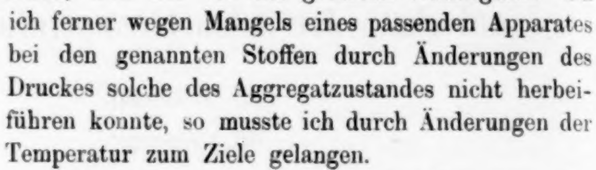
Es schien mir nun wünschenswert und nützlich, auch bei Gemengen von zwei Stoffen labile Gleichgewichtszustände feststellen zu können, wenn beide Stoffe sich unterhalb ihrer Schmelztemperatur befinden. Das ist mir gelungen an Gemengen von unterschwefligsaurem Natron mit Kalisalpeter und von essigsaurem Natron mit Kalisalpeter, sowie von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Natron[2]).

Wenn schon quantitative Bestimmungen mir noch nicht möglich waren, so dient doch das Beobachtete dazu, die allgemeine Form der Isotherme als berechtigt erscheinen zu lassen, so dass eine Mitteilung nicht ganz wertlos sein dürfte. In umstehender Figur (S. 324) habe ich die Isotherme für den allgemeinsten Fall, dass die beiden Stoffe weder fest noch flüssig beliebig homogen mischbar sind, gezeichnet. Wir haben also drei theoretische Stücke AB, EF, IK, welche bezw. dem gasförmigen, dem festen und dem flüssigen homogenen Zustand entsprechen. Das empirische Stück BCD entspricht gleichzeitig festen und gasförmigen, das empirische Stück DE nur festen aber nicht homogenen Zuständen; das empirische Stück FGH gleichzeitig festen und flüssigen, das empirische Stück HI nur flüssigen, aber nicht homogenen Zuständen.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 5, 563.

[2]) Die Versuche gehen auch, wie ich später fand, mit Natronsalpeter an Stelle des Kalisalpeters.

Bei den genannten Substanzen musste ich mich auf den festen und flüssigen Zustand beschränken, auch gelang es mir nur, Zustände zu verwirklichen, wie sie Punkten der theoretischen Stücke *IL* und *FP* entsprechen, aber diese und besonders die Zustände, welche Punkten des letzteren entsprechen, sind mir von der grössten Wichtigkeit. Da ich ferner wegen Mangels eines passenden Apparates bei den genannten Stoffen durch Änderungen des Druckes solche des Aggregatzustandes nicht herbeiführen konnte, so musste ich durch Änderungen der Temperatur zum Ziele gelangen.



Die Mischungen von unterschwefligsaurem Natron mit Kalisalpeter und diejenigen von essigsaurem Natron mit Kalisalpeter verhalten sich ganz ähnlich. Es sind Beispiele von im festen Zustand nicht beliebig homogen mischbaren Stoffen; ob sie im flüssigen Zustand unter allen Umständen beliebig homogen mischbar sind, kann ich aus den Versuchen nicht schliessen; jedenfalls sind sie bei hinreichend hoher Temperatur unter gewöhnlichem Barometerstand vollkommen mischbar. Ich lasse es also dahin gestellt, ob sie für das Stück *IH* der empirischen Isotherme immer vorhanden ist oder nicht, was ja für den vorliegenden Zweck gleichgültig ist.

Die Ausführung der Versuche selbst ist nun sehr einfach: Wenn man reines unterschwefligsaures Natron verflüssigt hat, so lässt es sich bekanntlich sehr leicht bis auf Zimmertemperatur unterkühlen; setzt man alsdann krystallisierten Kalisalpeter zu, so tritt nicht, wie man vielleicht erwarten möchte, Erstarrung ein, sondern es löst sich der Salpeter bis zu einem gewissen Grade in der unterkühlten Flüssigkeit, fährt man hierauf mit dem Zusetzen fort, so hat man schliesslich mit Salpeter gesättigte labile Lösung und Salpeter beisammen, also einen Zustand, wie er einem Punkt des theoretischen Teils *GP* der Isotherme entspricht. Dieser Zustand hat eine vollkommene Analogie mit dem-

jenigen von übersättigtem kohlensaurem Wasser. Komprimieren wir ein Gemenge von Wasser und Kohlensäure, bis das Wasser mit Kohlensäure gesättigt ist, und vermindern wir darauf den Druck behutsam, so kann das Wasser mit Kohlensäure übersättigt werden, während gasförmige Kohlensäure (wenn man Verflüssigung derselben vermeidet) darüber bleibt[1]). Der letzteren entspricht der feste Salpeter, dem übersättigten kohlensauren Wasser die mit Salpeter gesättigte labile flüssige Lösung.

Lösen wir den labilen Zustand der letzteren aus durch heftiges Erschüttern oder durch Hineinwerfen eines Krystalls von unterschwefligsaurem Natron oder besser eines solchen der bereits festen Lösung[2]), so erhalten wir den dem herrschenden Barometerstand und der herrschenden Temperatur entsprechenden stabilen Zustand und zwar die Stoffe in einem inhomogenen festen Gemenge. Erwärmen wir nun das letztere hinreichend, so wird es homogen flüssig, und wenn wir es vorsichtig abkühlen, so kann es homogen flüssig bleiben. Es entspricht dann sein Zustand einem Punkte des theoretischen Stückes IL der Isotherme. Werfen wir in das homogen flüssige labile Gemenge einen Salpeterkrystall, so scheidet sich der Salpeter zum Teil aus, und es bleibt ein flüssiger labiler Teil zurück. Alsdann entspricht der Zustand des Gemenges, wie schon oben bemerkt, einem Punkte des theoretischen Teils GP der Isotherme. Werfen wir in das homogen flüssige labile Gemenge sowohl einen Salpeterkrystall, als auch einen solchen von unterschwefligsaurem Natron oder statt des letzteren einen Mischkrystall von womöglich gleicher Zusammensetzung, so erstarrt die ganze Masse.

Qualitativ verhalten sich die Gemenge von essigsaurem Natron mit Kali-Salpeter gerade so wie diejenigen von unterschwefligsaurem Natron mit Kali-Salpeter. Der Unterschied beim Unterkühlen bis zur Zimmertemperatur besteht darin, dass bei letzterem das Festwerden weit länger (oft mehrere Stunden) dauert, als bei ersteren. Das hat wohl seinen Grund darin, dass bei Zimmertemperatur die Gemenge mit essigsaurem Natron viel tiefer unter die Schmelztemperatur abgekühlt sind als die anderen. Dieser Umstand ist übrigens auch die Ursache davon, dass Versuche mit essigsaurem Natron und Salpeter viel öfter verunglücken; namentlich konnte ich stark salpeterhaltige Gemenge nur äusserst selten homogen flüssig bis zur Zimmertemperatur abkühlen. Doch ändert das an dem Wesen der Sache natürlich gar nichts.

[1]) Darüber berichtete ich bereits 1884. Siehe Wied. Ann. **23.** 414. 1884.

[2]) Letztere verschafft man sich leicht durch Herausnehmen einer geringen Menge der flüssigen Lösung, die man stark abkühlt oder mit unterschwefligsaurem Natron berührt.

Gemenge von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Natron unterscheiden sich insofern von den beiden eben beschriebenen, als immer beim Erstarren eines unterkühlten homogen flüssigen Gemenges die ganze Masse fest wird. Das kommt meiner Ansicht nach daher, dass beide Stoffe im selben System krystallisieren und im festen und flüssigen Zustand beliebig homogen mischbar sind.

Nachdem diese allerdings nicht quantitativen Versuche beweisen, dass die theoretischen Teile *IL* und *GP* der Isotherme vorhanden sind, wird man wohl zu der Annahme berechtigt sein, dass auch die anderen theoretischen Teile *HN*, *HM*, *GO*, *FQ* beim Übergang aus dem festen in den flüssigen und umgekehrt angenommen möglich sind.

Nimmt man nun die Form für denjenigen Teil der Isotherme, welcher dem Übergang aus dem festen in den flüssigen und umgekehrt entspricht, auf Grund vorstehender Versuche als richtig an, so dürfte die Ausdehnung auf den Teil, welcher dem Übergang aus dem gasförmigen in den festen Zustand und umgekehrt entspricht, wohl nicht mehr allzu gewagt sein.

Zum Schluss möchte ich noch bezüglich des Verlaufs der Kurve *ch* Fig. 3 in Bd. 8, Heft 5, Seite 557 dieser Zeitschrift bemerken, dass der Punkt *k* mit Punkt *a* im allgemeinen zusammenfällt. Diese Kurve erhebt sich zunächst über die Ebene $p = p_2$ und senkt sich dann wieder bis Punkt *a*. Die Leitkurven des dritten Konoids sind alsdann der aufsteigende und der absteigende Zweig der Kurve *ch* oberhalb der Ebene $p = p_2$. Indessen bleibt im Falle absoluter Unmischbarkeit für alle oder einen Teil der Mischungen die Isotherme des zweiten Stoffs eine Leitkurve dieses Konoids. Die Projektionen der Kurven beginnender und vollendeter homogener Verflüssigung auf die *XV*-Ebene schneiden sich also bei der kritischen Temperatur des zweiten Stoffs in der Ebene $x = 0$, und dieser Schnittpunkt rückt mit steigender Temperatur immer mehr an die Ebene $x = 1$, um bei der kritischen Temperatur des ersten Stoffs in diese Ebene zu fallen. Die Gesamtheit aller dieser Projektionen für verschiedene Temperaturen ist dann von der Gesamtheit der Projektionen der entsprechenden Kurven bei Gemengen zweier beliebig homogen mischbarer Stoffe qualitativ nicht wesentlich verschieden.

Ähnliches gilt für den Punkt *k* der Kurve *ch* in Fig. 4, Seite 560, sowie für den Punkt *l* der Kurve *ei* und den Punkt *m* der Kurve *gk* in Fig. 6, Seite 563.

Nürnberg, Kreisrealschule 1892.

Über die Reaktionsgeschwindigkeit in Mischungen isohydrischer und nichtisohydrischer Lösungen von Säuren.

Von

B. Moore.

Isohydrische Lösungen von Säuren enthalten Wasserstoffionen in gleicher Konzentration, und Arrhenius[1]) hat durch die Methode der elektrischen Leitfähigkeit gezeigt, dass, wenn solche Lösungen gemischt werden, diese Konzentration unverändert bleibt. Ferner aber wurde nachgewiesen, dass, wenn in zwei Säurelösungen die Wasserstoffionen in ungleicher Konzentration vorhanden sind, die eine Lösung den Dissociationsgrad der anderen beeinflusst und zwar in einer Weise, dass die Ionenkonzentration in der Mischung nicht mit dem arithmetischen Mittel der Konzentrationen in den einzelnen Lösungen zusammenfällt.

Es ist nun auch von Arrhenius[2]) nachgewiesen worden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd der Konzentration der Wasserstoffionen direkt proportional ist, woraus folgt, dass isohydrische Lösungen die gleiche und deren Mischungen wiederum die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringen müssen. Es folgt weiter, dass Mischungen nicht isohydrischer Lösungen eine Reaktionsgeschwindigkeit hervorbringen werden, welche nicht die mittlere Geschwindigkeit der Komponenten ist.

Um diese Schlussfolgerungen zu prüfen, wurden $^2/_5$-normale Lösungen von Salzsäure, Dichloressigsäure und Trichloressigsäure dargestellt, und es wurden ihre Geschwindigkeitskonstanten, sowie die der Mischungen gleicher Volume von Salzsäure- und Dichloressigsäure-Lösungen und von Trichloressigsäure- und Dichloressigsäure-Lösungen bestimmt.

Die gewählte Reaktion war die Methylacetats-Katalyse, und die Berechnung geschah vermittelst der Formel[3]) $k = \frac{1}{t} \cdot \log \frac{b}{b-x}$, worin die

[1]) Arrhenius, Wied. Ann. **30**, 51. 1886.

[2]) Arrhenius, Bihang der Stockholmer Akad. 8, Nr. 14, S. 60. 1884.

[3]) Ostwald, Journ. f. pr. Chem. (2) **28**, **449**. 1883.

Buchstaben folgende Bedeutung haben:

t = Versuchszeit in Minuten,

b = Gesamtmenge des Methylacetats, in Äquivalenten ausgedrückt,

x = zersetzte Menge des Methylacetats zur Zeit t.

Die Resultate gestalteten sich folgendermassen:

Tabelle I.

Säure	t	x ccm $Ba(OH)_2$	$k \cdot 10^6$	Mittel
HCl	360	12·44	1095	
CCl_3COOH	460	12·63	879	
$CHCl_2COOH$	1370	13·98	352	
HCl und $CHCl_2COOH$	497	11·26	679	724
CCl_3COOH und $CHCl_2COOH$	956	14·96	575	616

$b = 20·85$.

Die Zeit ist in Minuten angegeben, die dritte Spalte giebt die Differenz der Mengen Barytwasser an, welche am Anfang und am Ende des Versuches verbraucht wurden, und ist in allen Fällen der Mittelwert zweier Titrationen; die letzte Spalte lässt die Abweichung der Konstante beider Mischungen vom Mittelwert der zusammensetzenden Lösungen erkennen.

Man könnte einwenden, dass diese Abweichung nicht durch die gegenseitige Beeinflussung der Ionen, sondern durch die Veränderung der Konzentration der Säurelösungen bedingt ist, indem bei den Mischungen zweimal so viel Wasser als vorher für eine jede Säure vorhanden ist. Die ursprünglichen Lösungen wurden also auf das zweifache Volum verdünnt und ihre Konstanten bestimmt; wenn durch Zusammenbringen die Dissociation ungeändert bliebe, sollte die Konstante der Mischung die Summe deren der verdünnten Lösungen darstellen. Es ergaben sich die folgenden Resultate; die Bedeutung der verschiedenen Spalten bleibt dieselbe.

Tabelle II.

Säure	t	x ccm $Ba(OH)_2$	$k \cdot 10^6$	Summe
$CHCl_2COOH$ und H_2O	2328	14·87	233	
CCl_3COOH und H_2O	981	13·91	487	
HCl und H_2O	493	9·67	549	
$CHCl_2COOH$ und HCl	497	11·26	679	792
$CHCl_2COOH$ und CCl_3COOH	956	14·96	575	720

$b = 20·85$.

Diese Tabellen bringen den experimentellen Nachweis, dass die Konstante bei der Mischung zweier nicht isohydrischen Lösungen weder

dem Mittel der Konstanten ihrer Komponenten, noch der Summe der Konstanten zweier Lösungen gleich ist, worin eine jede Säure dieselbe Konzentration hat, wie in der Mischung; dass also die Gegenwart einer jeden Säure den Dissociationsgrad der anderen beeinflusst.

Es wurden dann, indem man die Trichloressigsäure- und Salzsäure-Lösungen im Verhältnis ihrer Konstanten zu der der Dichloressigsäure verdünnte, approximative isohydrische Lösungen dargestellt, und ihre Konstanten sowohl wie die der Mischungen (zu gleichen Volumen) mit Dichloressigsäure bestimmt, mit folgenden Resultaten:

Tabelle III.

Säure	t	x ccm $Ba(OH)_2$	$k.10^6$	Mittel
$CHCl_2COOH$	1185	9·18	232	
CCl_3COOH	1189	9·37	238	
HCl	1180	9·07	229	
$CHCl_2COOH$ und CCl_3COOH	977	8·00	234	235
$CHCl_2COOH$ und HCl	980	7·99	232·5	230·5

Hieraus ist ersichtlich, dass die Konstanten bei den Mischungen dem Mittelwert der Konstanten bei den approximativen isohydrischen Lösungen innerhalb der Versuchsfehler gleich sind.

Leipzig, phys.-chem. Lab., Januar 1892.

Über die Gültigkeit des Beweises von Herrn Planck für das van't Hoffsche Gesetz.

Von

Svante Arrhenius.

In einem Vortrage, gehalten in der 64. Naturforscherversammlung zu Halle [1]), hat Herr **Planck** die wichtige Rolle hervorgehoben, welche die allgemeinen thermodynamischen Betrachtungen in der Entwicklung der modernen Ansichten über die Natur der Lösungen gespielt haben. Dabei hat Herr **Planck** jedoch, nach meiner Ansicht, die Mitwirkung der von ihm repräsentierten Arbeitsmethode nicht unbedeutend überschätzt und zufolgedessen die anderen mitwirkenden Faktoren nicht genügend berücksichtigt, was mich zur Veröffentlichung folgender Zeilen veranlasst hat.

Schon öfters ist der von Herrn **Planck** gegebene Beweis für die Gültigkeit der Gasgesetze in Lösung und für die Dissociation der Elektrolyte von ihm selbst als der zuverlässigste hervorgehoben worden. So z. B. sagt er, obgleich **van't Hoffs** diesbezügliche Schriften schon lange erschienen waren, an einer Stelle [2]), dass „bisher jede rationelle Basis fehlte", um eine Antwort auf die Frage nach dem Molekulargewicht gelöster Stoffe zu geben. Ungefähr gleichzeitig [3]) äussert Herr **Planck** sich über den von mir gegebenen Beweis für die Dissociation der Elektrolyte dahin, dass derselbe „nicht den Rang eines vollgültigen Beweises beanspruchen dürfte." In dem genannten Vortrage beansprucht Herr **Planck** sogar die Priorität in Bezug auf die Ansicht, dass Elektrolyte dissociiert sind, indem er äussert: „Ich habe daher, zu einer Zeit, als die elektrolytische Dissociationstheorie ihren Siegeslauf durch den Kontinent noch nicht begonnen hatte, auf das nachdrücklichste hervorgehoben, dass die Verfolgung der bekannten einfachen Prinzipien der Wärmetheorie notwendig zur Annahme einer chemischen Dissociation der gelösten Moleküle in allen Lösungen führen muss, die Abweichungen von den **van't Hoff**'schen Gesetzen der Dampf-

---

[1]) **Planck**, diese Zeitschr. 8, 647. 1891. [2]) Ebenda **1**, 577. 1887.
[3]) **Planck**, Wied. Ann. **34**, 139. 1888.

spannung und des Gefrierpunktes zeigen.“ Wir wollen nun nachsehen, inwiefern diese Ausserungen berechtigt sind.

Die Prioritätsfrage ist am einfachsten zu erledigen. Meine erste Berechnung des Dissociationsgrades von Elektrolyten aus dem Leitungsvermögen und dem van't Hoff'schen Gesetz ist in dem Mai-Cirkular der British Association Committee for Elektrolysis veröffentlicht worden und war schon gedruckt (Mai 1887), ehe Herr Planck seine erste Abhandlung über die Erklärung von van't Hoffs Koeffizient i geschrieben hatte (gez. Juli 1887). Gleichzeitig (April 1887) schrieb ich eine Abhandlung über innere Reibung, worin ich die Resultate der elektrolytischen Dissociationstheorie benützte, es kommt z. B. in dieser Abhandlung die Äusserung vor: „alle Salze zerfallen in äusserster Verdünnung in lauter aktive (d. h. in Ionen gespaltete) Moleküle,“ eine Stelle, welche Herr Planck in seiner ersten Arbeit über diesen Gegenstand citiert[1]).

Ausserdem ist meine später in diese Zeitschrift aufgenommene Abhandlung, über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, der schwedischen Akademie der Wissenschaften am 8. Juni 1887 vorgelegt worden, also vor der Abfassung der genannten Planck'schen Abhandhandlung (gez. Juli 1887, gedruckt Okt. 1887).

Weiter hat van't Hoff, in einer mit der genannten Arbeit von Herrn Planck gleichzeitigen Schrift, die elektrolytische Dissociationstheorie, nach einer brieflichen Mitteilung von mir, erwähnt[2]).

Es kann folglich wohl kaum in Frage gestellt werden, dass ich die erste Abhandlung über die elektrolytische Dissociationstheorie bedeutend früher veröffentlicht habe, als Herr Planck seine erste Arbeit über ähnliche Gegenstände niederschrieb. Und Herr Planck hat bei der Abfassung dieser Arbeit eine Schrift von mir benutzt, worin die Hypothese der elektrolytischen Dissociation klar ausgesprochen ist.

Es ist ausserdem wohl zu bemerken, dass Herr Planck in seiner Schrift eine gewöhnliche (nicht elektrolytische) Dissociation annimmt, welche vollkommen unhaltbar ist, indem man dieselbe mit den Thatsachen der Diffusion nicht vereinbaren kann, eine Schwierigkeit, welche für die elektrolytische Dissociationstheorie vollkommen wegfällt. Auch ist, soweit mir bekannt, kein einziger von den vielen aus der elektrolytischen Dissociationshypothese gezogenen Schlüssen aus der Vorstellung von einer gewöhnlichen Dissociation abzuleiten möglich.

---

[1]) **Arrhenius**, diese Zeitschr. **1**, 297. 1887. Vgl. **Planck**, Wied. Ann. **32**, 503. 1887.

[2]) **van't Hoff**, diese Zeitschr. **1**, 501. 1887.

Ich gehe jetzt zu einem Vergleich über zwischen den von van't Hoff und von Planck gegebenen Beweisen für die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes. Der Beweis von van't Hoff ist auf Erfahrungssätze begründet, nämlich hauptsächlich auf die Werte der Gefrierpunkts- und Dampfspannungs-Erniedrigungen bei Lösungen, sowie auf das Henrysche Gesetz. Van't Hoff zeigt, dass man aus diesen Erfahrungen die Gültigkeit der Gasgesetze für den osmotischen Druck ableiten kann, welche er auch für Rohrzuckerlösungen bestätigt findet. Die Hypothese der elektrolytischen Dissociation ist nun weiter auf die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes und noch mehr auf elektrische Erfahrungssätze begründet. Es ist wohl einleuchtend, dass man die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes keineswegs a priori ohne andere Voraussetzungen als die beiden Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten imstande ist. Herr Planck behauptet aber diesen Beweis geliefert zu haben und vergisst dabei, dass er am Anfange des Beweises eine Voraussetzung gemacht hat, welche keineswegs selbstverständlich ist, nämlich dass die Energie U einer aus n Molekeln Wasser, n_1 Molekeln des gelösten Körpers K_1, n_2 Molekeln des gelösten Körpers K_2 etc. bestehende Lösung in der Form zu schreiben ist:

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \cdots \cdots \qquad (1)$$

worin u, u_1, u_2 etc. nur von Druck und Temperatur, nicht aber von n, n_1, n_2 etc. abhängig sind.

Dieser Satz soll eigentlich für unendliche Verdünnung, d. h. wenn n_1, n_2 etc. gegen n verschwindend klein sind, gelten. Es ist wohl sehr zweifelhaft, ob man a priori eine ähnliche Behauptung aufrecht halten kann, wenn man aber auch dies zugäbe, so wäre es sehr wohl denkbar, dass das Gebiet, innerhalb dessen diese Relation mit genügender Genauigkeit gültig wäre, so ausserordentlich beschränkte Grenzen besässe, dass es vielleicht für die Beobachtung unzugänglich wäre. Die Beweisführung von Herrn Planck kann folglich nur dann als bindend angesehen werden, nachdem eine Untersuchung stattgefunden hat, wie nahe die obige Bedingung erfüllt ist für die Fälle (Raoults Gefrierpunkts-Bestimmungen), auf welche Herr Planck seine abgeleiteten Sätze anwendet. Und weiter müsste eine Relation gegeben werden, mit Hilfe deren man aus den als bekannt vorausgesetzten Abweichungen von der letzterwähnten Gleichung die Grösse der Abweichungen von van't Hoffs Gesetze wenigstens annähernd berechnen könnte. Denn unter anderen Umständen ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die beobachteten Abweichungen von van't Hoffs Gesetz von der unvollkommenen Er-

füllung der Grundbedingung (1) herrühren, oder ob man andere Erklärungen (wie z. B. Dissociation) zu Hilfe nehmen muss.

Ich will nun einige Ziffern nach Thomsen[1]) geben, welche zur Beurteilung dienen können, wie nahe der Satz (1) für die Raoult'schen Versuche erfüllt ist. Aus Satz (1) folgt, wie Herr Planck hervorhebt, dass die behandelte Lösung, wenn sie mit reinem Wasser von derselben Temperatur zusammengebracht wird, keinerlei Wärmeentwicklung (oder Wärmeabsorption) zeigt. Raoult hat bei seinen Versuchen über den Gefrierpunkt wässeriger Lösungen einen Gehalt von ungefähr $^1/_2$ Grammmolekül pr. Liter Wasser angewandt (bei den Versuchen über Dampfspannungserniedrigung war der Gehalt ohne Zweifel noch viel grösser). Auf 1 Mol. gelöstes Salz kommen also in diesen Lösungen etwa 111 Mol. Wasser. Die folgende Tabelle enthält die Wärmemenge in cal., welche bei der Verdünnung einer Lösung, die auf 1 Mol. Elektrolyt 100 resp. 200 Mol. Wasser enthält, mit gleich viel Wasser, wie sie enthält, entwickelt wird.

	H_2SO_4	$C_4H_6O_6$	SrN_2O_6	PbN_2O_6	MnN_2O_6	K_2CO_3	$Zn(CH_3CO_2)_2$
100 H_2O	+ 207	− 50	− 422	− 757	+ 32	− 192	+ 1059
200 H_2O	+ 248	− 34	− 149	− 517	+ 75	− 151	+ 886

	$N_2H_8C_4H_4O_6$	$ZnCl_2$	$NiCl_2$	Na_2SO_4	CH_3COOH	$HCOOH$	H_3PO_4	KOH
100 H_2O	− 228	+ 823	+ 204	− 467	+ 40	+ 1	+ 86	+ 3
200 H_2O	− 116	+ 388	+ 113	− 251	—	—	—	—

	$NaOH$	$NaNO_3$	NH_4NO_3	ZnN_2O_6	CuN_2O_6	Na_2CO_3	KCH_3CO_2
100 H_2O	− 60	− 332	− 210	− 40	− 47	− 411	+ 146

	$NH_4CH_3CO_2$	$NaCl$	NH_4Cl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$CuCl_2$	$N_2H_8SO_4$	$MgSO_4$	$MnSO_4$
100 H_2O	+ 182	− 100	0	+ 160	+ 135	+ 458	− 118	+ 69	+ 78

	$ZnSO_4$	$CuSO_4$
100 H_2O	+ 13	+ 75

Diese Ziffern dürften zur Genüge zeigen, dass die Voraussetzung (1), worauf Herr Planck seine ganze Beweisführung gründet, in den praktischen Fällen recht weit davon entfernt ist, erfüllt zu sein. Inwieweit dieser Schluss auf Herrn Plancks andere Voraussetzung zutrifft, dass die betrachteten Lösungen bei weiterer Verdünnung keine Volumsänderung zeigen sollen, möge vorläufig zur Seite gelassen bleiben. Wenn man nun aber den Zusammenhang zwischen Abweichung von Voraussetzung (1) und Abweichung von van't Hoffs Gesetz kennte, so wäre es ja leicht zu sagen, ob die Annahme einer Dissociation nötig wäre.

---

[1]) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen 3, 34. (Leipzig 1883.)

Es ist daher im höchsten Grade erwünscht, dass diese Lücke ausgefüllt wird [1]).

Man ist wohl berechtigt zu hoffen, dass die noch etwas mangelhaften Prämissen des höchst interessanten Beweises von Herrn Planck in der Zukunft als exakt bewiesen werden. Bis dahin muss aber der Beweis von van't Hoff für sein Gesetz (und der daraus folgende Schluss in Bezug auf die Dissociation) als der sicherste, indem er in allen Punkten einwurfsfrei ist, betrachtet werden.

Das die Thermodynamik allein nicht zu den neuen Ansichten führen kann, dürfte auch daraus deutlich hervortreten, dass die Vertreter dieser Wissenschaft zu der neuen Lösungstheorie sehr verschiedene Stellung eingenommen haben. Duhem bekämpfte anfangs die Sätze von van't Hoff, dies beruhte aber auf einem Übersehen, wie Gouy und Chaperon zeigten, und sobald der dadurch veranlasste Fehler entfernt war, stimmten Herrn Duhems Ansichten auf das vortrefflichste mit denjenigen von van't Hoff. J. J. Thomsen nimmt für van't Hoffs Anschauungen Partei, ist aber entschiedener Gegner der Dissociationshypothese. Die höchst unklaren Äusserungen von Fitzgerald können vielleicht auch als Beispiel dienen. Schliesslich haben Planck und van der Waals sich sowohl für van't Hoffs Ansichten als auch für die Dissociationshypothese erklärt. Je nach den physikalischen Voraussetzungen, welche ein jeder sich gebildet hat, ist die Stellung der Thermodynamiker zu diesen Fragen verschieden geworden, ziemlich unabhängig von der Thermodynamik.

An der anderen Seite möge es nicht vergessen werden, obgleich es selten beachtet wird, dass das Studium der additiven Eigenschaften der Lösungen schon längst zu Ansichten geführt hat, welche mit der elektrolytischen Dissociationshypothese sehr nahe verwandt sind. Am klarsten tritt wohl dies in folgender Äusserung von Favre und Valson hervor [2]). „En présence des résultats inscrits au dernier tableau, n'est on pas autorisé à se demander, si l'action dissolvante de l'eau sur les sels n'aurait pas pour effet de dissocier leurs éléments et de les amener, sinon à un état de liberté complète, du moins à un état d'indépendance réciproque, qu'il serait difficile de définir des maintenant, mais cependant très différent de leur état primitif.“

[1]) und die ähnliche in Bezug auf die Voraussetzung betreffs der Volumina.
[2]) Compt. rend. **75**, 1000. 1872.

Stockholm, Februar 1892.

Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck.

Von

H. Le Chatelier[1]).

Bei den Anwendungen der Thermodynamik auf die chemischen Erscheinungen betrachtet man gewöhnlich nur die Systeme, in denen der Druck überall der gleiche ist; es lässt sich jedoch mit gleicher Leichtigkeit der Fall solcher Systeme behandeln, bei welchen der Druck in den verschiedenen Teilen nicht der gleiche ist. Die einzige Schwierigkeit, die Ergebnisse derartiger Rechnungen zu verwerten, ist die Auffindung materieller Gebilde, in welchen man derartige Druckverschiedenheiten experimentell herstellen kann.

Die Erscheinungen der Osmose, welche von diesem Gesichtspunkte aus durch Herrn van't Hoff in Betracht gezogen sind, haben diesen Forscher zu Ergebnissen von grundlegender Bedeutung für das Studium der Lösungen geführt. Ich beabsichtige hier einen andern Fall zu untersuchen, nämlich den eines festen Körpers, der in Berührung mit einem Fluidum (Flüssigkeit oder Dampf) auf einen anderen Druck comprimiert wird. Derartige Bedingungen finden sich verwirklicht, wenn man in einem Cylinder mittelst eines nicht dicht schliessenden Kolbens einen festen Körper in Stücken, deren Zwischenräume von einer beweglichen Flüssigkeit erfüllt sind, zusammenpresst, so dass die Flüssigkeit aus dem Cylinder treten kann, ohne sich zusammendrücken zu lassen. Die Lösung dieser Aufgabe giebt, wie ich zeigen werde, unmittelbar die Erklärung eines sehr allgemeinen geologischen Problems: das Zusammenbacken der aus pulverförmigen Niederschlägen gebildeten Gesteine, welche sich auf der Erdoberfläche gebildet haben und sich noch gegenwärtig bilden. Man kann so auf eine und dieselbe gemeinsame, einfache und vollkommen definirte Ursache die Bildung des Eises in den Gletschern aus dem Schnee, des festen Kalksteins und Marmors aus der pulverförmigen Ablagerung des kohlensauren Kalks, des Quarzsandsteines aus dem Sand zurückführen.

---

[1]) Deutsch nach dem Ms. des Verf. von *W. O.*

Wir betrachten einen festen Körper, der unter dem Drucke p in Berührung mit seinem Dampfe oder seiner Flüssigkeit mit dem abweichenden Druck p' steht. Seien V und V' die Volume der Gewichtseinheit des Körpers in beiden betrachteten Zuständen — die Temperatur T des Gebildes sei in allen Teilen die gleiche, — das Gebilde befinde sich augenblicklich im Gleichgewicht, und es sollen die gleichzeitigen Variationen der Drucke und der Temperatur dp, dp' und dT ermittelt werden, welche das Gebilde erfahren kann, ohne dass sein Gleichgewichtszustand gestört würde.

Ich habe bereits [1]) gezeigt, dass die Formel der latenten Wärmen verallgemeinert und auf den Fall homogener chemischer Gebilde angewendet werden kann. Dieselbe Formel lässt sich aber unter einem anderen Gesichtspunkt verallgemeinern und auf den hier betrachteten Fall anwenden, d. h. auf heterogene Gebilde, indem die Drucke und Spannungen der verschiedenen homogenen Elemente nicht die gleichen sind. Dazu genügt es, das allgemeine Verfahren anzuwenden, welches in einer neulich erschienenen Arbeit angegeben worden ist [2]), indem man schreibt, dass die Energie der chemischen Änderungen gleich null ist, wenn die Drucke und Temperaturen der verschiedenen Elemente des Gebildes sich ändern, ohne dass eine chemische Änderung stattfindet.

Auf diesem Wege findet man die Beziehung

$$L\frac{dt}{t} + \Sigma N\frac{dp}{p} = 0,$$

wo t die absolute Temperatur des Gebildes ist, p der Druck in jedem Element, L die latente Wärme der Reaktion unter Berücksichtigung dessen, dass die schliesslichen und anfänglichen Drucke nicht dieselben sind, und N die verschiedenen latenten Arbeiten jedes Elements, deren Ausdruck Apv ist, wo v die Volumänderung darstellt.

Ich will in Kürze die verschiedenen Schlussfolgerungen betrachten, welche man aus dieser Formel in ihrer Anwendung auf die Umwandlungen des Wassers ziehen kann.

1. Schmelzpunktserniedrigung des Eises. — Für ein im Gleichgewicht befindliches Gemenge von Schnee unter dem Drucke p und von Wasser unter dem Drucke p' bei derselben Temperatur erhält die obenstehende Beziehung die Gestalt

$$216\ dt + 19{\cdot}65\ dp - 18\ dp' = 0,$$

[1]) Recherches expérim. et théor. sur les équil. chim. Ann. des Mines (8) **13**, 157.

[2]) Les équilibres chimiques par Le Chatelier et G. Mouret. Revue générale des sciences, Mars et Avril 1891.

wobei als Einheit der Länge das Centimeter, als Einheit der Masse das Kilogramm dient und dt die Änderung des Schmelzpunktes bedeutet.

Setzt man $p=p'$, so findet man die Formel von Thomsen wieder, und leitet aus derselben eine Erniedrigung von 0·0075° des Schmelzpunktes für den Druck eines Kilogramms pro Quadratcentimeter ab.

Nimmt man dagegen aber $dp'=0$ an, ohne dass $dp=0$ wird, so steigt die Erniedrigung des Schmelzpunktes für jedes Kilogramm Druck auf 0·091°, d. h. sie wird verzehnfacht.

2. Zunahme des Dampfdruckes. — Es liege nunmehr ein Gemenge von Eis unter dem Drucke p und Dampf unter dem Drucke p'' im Gleichgewicht vor, und die Änderungen der Drucke sollen so erfolgen, dass bei konstanter Temperatur das Gleichgewicht bestehen bleibt. Die Beziehung wird

$$19{\cdot}65\ dp - 23000\ \frac{dp''}{p''} = 0.$$

Der Druck des Dampfes nimmt um 1 % zu, wenn der Druck, der auf dem Eise lastet, um 11·6 k pro Quadratcentimeter über den Anfangsdruck p'' hinaus vermehrt wird.

3. Zunahme des Löslichkeitskoëffizienten. Aus dem vorstehenden Gesetz für den Dampfdruck kann man eine interessante Schlussfolgerung bezüglich der Löslichkeit des Eises in einer beliebigen Lösung, einer Salz- oder Glycerinlösung z. B., ableiten. Denn nach den Untersuchungen von Herrn van't Hoff gilt bekanntlich zwischen der Konzentration einer Lösung und dem Dampfdruck des gelösten Körpers die Beziehung

$$\frac{dp''}{p''} = i\,\frac{ds}{s},$$

wo i das Verhältnis der Molekulargewichte des Körpers im gasförmigen und im gelösten Zustande ist. Setzt man in erster Annäherung $i=1$, so ergiebt die vorstehende Beziehung

$$19{\cdot}65\ dp - 23000\ \frac{ds}{s} = 0,$$

woraus folgt, dass für jede Zunahme des auf dem Eise lastenden Druckes von 11·65 k pro Quadratcentimeter die Löslichkeit um 1 % wächst.

In Summa wird somit, was das Eis anlangt, jede Druckvermehrung, welche ausschliesslich das Eis oder den fein zerteilten Schnee trifft, den Schmelzpunkt erheblich herabdrücken und den Dampfdruck sowie die Löslichkeit bei konstanter Temperatur vermehren. Betrachtet man nun ein natürliches Gemenge von fein zerteiltem Eis oder Schnee

mit Wasser oder einem Lösungsmittel, so sieht man, dass das Wasser oder die Lösung, wenn sie in Berührung mit Eis zusammengepresst werden, beim Eintritt in die leeren Zwischenräume sich nicht mehr im Gleichgewicht befinden werden, so dass an solchen Stellen sich Eis bilden muss. Auf diese Weise werden die Zwischenräume sich stetig mit Eis erfüllen, bis das Wasser nicht mehr zirkulieren kann, d. h. bis das zertrümmerte Eis oder der feinzerteilte Schnee sich in einen Block festen Eises verwandelt haben.

Es ist dies eine Art der Erhärtung, welche in allen Punkten der vergleichbar ist, welche ich für den Cement angegeben habe. In einem Falle wie im anderen lässt ein fester Körper, der sich nicht im Gleichgewicht befindet — sei es wegen seines chemischen Zustandes, oder wegen seiner Kompression — eine übersättigte Lösung, resp. einen übersättigten Dampf entstehen, dessen vorübergehende Bildung die Rückkehr zum Gleichgewichtszustande möglich macht.

Alle die hier auf das Eis angewendeten Überlegungen gelten für beliebige Stoffe und können zur Erklärung der Erhärtung der Bänke von Steinsalz, Gips, Calciumkarbonat und Thon im Erdboden und unter Abwesenheit jeder Verdampfung herangezogen werden.

Ich habe sehr leicht im Laboratorium eine ähnliche Erhärtung erlangen können, als ich während acht Tagen unter einem mittleren Druck von 200 kg pro Quadratcentimeter sehr lösliche Salze, wie Chlornatrium und Natriumnitrat, in Berührung mit ihren gesättigten Lösungen zusammenpresste. Man erhält Stücke, deren Bruch und Ansehen in dünnen Platten völlig an Steinsalz und weissen Marmor erinnern. Beim Natriumacetat wie beim Marmor haben die vorher zertrümmerten Krystalle ihre kubischen Formen völlig verloren; sie sind abgerundet und schliessen genau aneinander. Das Zusammenpressen in trockenem Zustande unter gleichem Druck brachte keine erhebliche Agglomeration zu Wege.

Ich lasse hier den nicht weniger interessanten Fall bei Seite, wo die verschiedenen Teile des Gebildes nicht die gleiche Temperatur haben. Wenn ich meine Versuche über diesen Gegenstand, die augenblicklich im Gange sind, beendigt haben werde, gedenke ich hierauf zurückzukommen. Ich erwähne nur die Zunahme des Dampfdruckes einer Flüssigkeit, welche man abkühlt, ohne ihren Dampf abzukühlen, sowie die Erklärung der Bildung des Natriumkarbonats und -sulfats in den afrikanischen Salzseen. — Was die theoretischen Gesichtspunkte anlangt, scheinen diese Untersuchungen auf einige rationelle Hypothesen bezüglich des absoluten Wertes der Entropie führen zu müssen.

Berichtigung zu meiner Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte.

Von

Svante Arrhenius.

In einer seiner letzten Abhandlungen hat Prof. van der Waals[1]) auf einen Fehler aufmerksam gemacht, welcher bei der von mir ausgeführten Berechnung der Dissociationswärme der Elektrolyte[2]) sich eingeschlichen hat. Beinahe gleichzeitig haben mich die Herren Nernst, Jahn und Trevor von dem Vorhandensein dieses Fehlers benachrichtigt, welchen ich mit folgenden Zeilen berichtigen will.

Bei meiner Berechnung bin ich von folgender für die Dissociation der Gase bei konstantem Druck gültigen Formel ausgegangen:

$$\frac{d \log_e \frac{p_1 p_2}{P}}{dt} = \frac{A W}{R T^2}.$$

Diese Formel gilt auch für die Lösungen bei konstantem osmotischem Druck. Wenn also die betrachteten Lösungen so behandelt werden, dass sie bei ihren Temperaturveränderungen oder Reaktionen immer denselben osmotischen Druck behalten, so ist die von mir angewandte Formel nebst daraus folgenden Schlüssen richtig.

Nun hat aber die Verwendung von einem konstanten osmotischen Druck bei den Lösungen nicht dieselbe praktische Bedeutung wie bei den Gasen, sondern vielmehr verlaufen in gewöhnlichen Fällen die Reaktionen zwischen den in Wasser (oder anderen Lösungsmitteln) aufgelösten Körpern bei sehr nahe konstantem Volumen, indem die Änderung in Volumen der Lösung durch die eintretenden Temperaturveränderungen resp. Reaktionen so gering ist, dass dieselbe gänzlich ausser acht gelassen werden kann. Es ist folglich richtig, die gesuchten Grössen unter der Annahme zu berechnen, dass das Volumen, aber nicht der (osmotische) Druck, konstant bleibt.

---

[1]) van der Waals: diese Zeitschr. **8**, 219. 1891.

[2]) Arrhenius: ebenda **4**, 349. 1889.

Unter solchen Bedingungen gilt folgende Formel (von van't Hoff):

$$2{\cdot}30 \frac{d \log_{10} k}{dt} = \frac{A W}{R T^2}, \quad (2)$$

wo T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante, A die mechanische Arbeit, welche 1 Grammkalorie entspricht, W die Dissociationswärme in Grammkalorien bedeuten und k aus der Gleichgewichtsgleichung zwischen den Konzentrationen C_I und C_{I_1} der beiden Ionen und C_{II_1} des nichtdissociierten Teils des Elektrolyten herzuleiten ist, welche Gleichgewichtsgleichung lautet:

$$C_I . C_{I_1} = k C_{II_1}.$$

Die Formel (2) unterscheidet sich von der folgenden aus (1) abgeleiteten

$$2{\cdot}30 \frac{d \log_{10} k}{dt} + \frac{1}{T} = \frac{A W}{R T^2} \quad (3)$$

nur durch das Glied $\frac{1}{T}$, welches von der äusseren Arbeit herrührt, die bei konstantem (osmotischem) Druck von der Vergrösserung des Volumens durch den Zerfall von einer Molekel in zwei Ionen bedingt wird. Diese äussere Arbeit ist natürlicherweise, wenn das Volumen konstant bleibt, gleich null.

Die Ziffern, welche in meiner erwähnten Abhandlung sich befinden, sind also mit Hilfe der Formel (3) berechnet worden, gelten folglich für konstanten (osmotischen) Druck. Da dies, wie gesagt, den Versuchsverhältnissen nicht entspricht, habe ich unten die in der genannten Arbeit gegebenen Tabellen D, E, F, G und H nach der richtigen Formel (2), also unter Voraussetzung von konstantem Volumen, umgerechnet und gebe unten die so umgerechneten Tabellen.

Tab. D. **Dissociationswärme W_{35} von schwachen Säuren bei 35°.**

Essigsäure CH_3COOH	— 386 Cal.
Propionsäure C_2H_5COOH	— 557
Buttersäure C_3H_7COOH	— 935
Bernsteinsäure $C_2H_4(COOH)_2$	+ 445
Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$	— 2893
Phosphorsäure H_3PO_4	— 2458
Unterphosphorige Säure $HOPOH_2$	— 4301
Fluorwasserstoff HFl	— 3549 (bei 33°).

Tab. E. **Dissociationswärme W_{35} von stark dissociierten Körpern bei 35° (aus den Beobachtungen für 0·1-normale Lösungen).**

KBr	— 425 Cal.	$NaCl$	— 454 Cal.
KJ	— 916	$LiCl$	— 399
KCl	— 362	$BaCl_2$	— 307
KNO_3	— 136	$MgCl_2$	— 651

$CuSO_4$	— 1566 Cal.	$NaCHCl_2CO_2$	— 817 Cal.
$NaFl$	— 84 (bei 29°)	$NaOPOH_2$	— 196
$NaOH$	— 1292	NaH_2PO_4	— 386
$NaCH_3CO_2$	— 391	HCl	— 1080
$NaC_2H_5CO_2$	+ 94	HNO_3	— 1362
$NaC_3H_7CO_2$	+ 547	HBr	— 1617
$NaHC_2H_4(CO_2)_2$	+ 522		

Tab. F. Dissociationswärme $W_{21\cdot5}$ von schwachen Säuren bei 21·5°.

CH_3COOH	+ 28 Cal.	$CHCl_2COOH$	— 2924 Cal.
C_2H_5COOH	— 183	H_3PO_4	— 2103
C_3H_7COOH	— 427	$HOSOH_2$	— 3745
$C_2H_4(COOH)_2$	+ 1115		

Tab. G. Die zur Vervollständigung der Dissociation nötige Wärme $(1-d)\,W$. (d = Dissociationsgrad).

KBr	— 58 Cal.	(35°)	$NaHC_2H_4(CO_2)_2$	+ 136 Cal.	(bei 35°)
KJ	— 132	„	$NaOPOH_2$	— 46	„
KCl	— 56	„	NaH_2PO_4	— 115	„
KNO_3	— 29	„	H_3PO_4	— 2023	„
$NaCl$	— 81	„	HCH_3CO_2	— 383	„
$LiCl$	— 85	„	$HC_2H_5CO_2$	— 554	„
$BaCl_2$	— 81	„	$HC_3H_7CO_2$	— 928	„
$MgCl_2$	— 187	„	$H_2C_2H_4(CO_2)_2$	+ 437	„
$CuSO_4$	— 1021	„	$HCHCl_2CO_2$	— 1874	„
$NaFl$	— 18	„	$HOPOH_2$	— 2593	„
$NaOH$	— 180	„	HFl	— 3304	(bei 33°)
HCl	— 136	„	H_3PO_4	— 1682	(bei 21·5°)
HBr	— 191	„	HCH_3CO_2	+ 28	„
HNO_3	— 187	„	$HC_2H_5CO_2$	— 182	„
$NaCH_3CO_2$	— 101	„	$HC_3H_7CO_2$	— 424	„
$NaC_2H_5CO_2$	+ 24	„	$H_2C_2H_4(CO_2)_2$	+ 1099	„
$NaC_3H_7CO_2$	+ 140	„	$HCHCl_2(CO_2)$	— 1743	„
$NaCHCl_2CO_2$	— 205	„	$HOPOH_2$	— 2063	„

Tab. H. Neutralisationswärme einiger Säuren mit $NaOH$ (oder KOH).

	bei 35°	bei 21·5°		
	ber.	ber.	beob.	Diff.
HCl	12867	13447	13740	+ 293
HBr	12945	13525	13750	+ 225
HNO_3	12970	13550	13680	+ 130
HCH_3CO_2	13094	13263	13400	+ 137
$HC_2H_5CO_2$	13390	13598	13480	— 118
$HC_3H_7CO_2$	13880	13957	13800	— 157
$H_2C_2H_4(CO_2)_2$	12511	12430	12400	— 30
$HCHCl_2CO_2$	14491	14930	14830	— 100
H_3PO_4	14720	14959	14830	— 129
$HOPOH_2$	15359	15409	15160	— 249
HFl	16184	16320	16270	— 50

Der bei der Berechnung benutzte Wert der Dissociationswärme des Wassers ist gleich dem Mittel aus allen den berechneten gesetzt worden. Dieser Mittelwert beträgt bei 21·5° 13212 cal., und da nach Thomsen die Neutralisationswärme des Chlorwasserstoffs pro Grad um 43 cal. abnimmt und diese Abnahme auf die gleich grosse Abnahme der Dissociationswärme des Wassers zurückzuführen ist, wird bei 35° gleich 12632 cal.

Die Übereinstimmung der berechneten Ziffern mit den beobachteten ist durch die Umrechnung nicht beeinflusst worden, indem die Summe der Quadrate der Abweichungen im Verhältnis 3029:3034 abgenommen und die Summe der numerischen Werte der Abweichungen im Verhältnis 162 : 148 durch die Umrechnung zugenommen hat, also fast vollkommen unverändert geblieben ist. Dagegen zeigen die beobachteten Ziffern für die starken Säuren jetzt eine systematische positive Abweichung von den berechneten, während das Gegenteil für die schwachen Säuren eintrifft. (Nur die Essigsäure macht eine Ausnahme.) Worin die Erklärung dieses Umstandes liegt, dürfte erst von eingehenderen Untersuchungen aufgeklärt werden können.

Die Neutralisationswärme der starken Säuren nimmt zufolge der Berechnungsweise (mit Hilfe von Thomsens Beobachtungen) pro Grad um 43 cal. ab. Diese Abnahme ist für die schwachen Säuren weit geringer (die Bernsteinsäure zeigt sogar eine geringe Zunahme 6 cal. pro Grad) und beträgt im Mittel nur 11 cal. pro Grad. Mit Hilfe dieses Wertes ist die Neutralisationswärme des Fluorwasserstoffs bei 21·5° aus dem Werte für 33° berechnet.

Schliesslich erlaube ich mir den Herren van der Waals, Nernst, Jahn und Trevor meinen Dank für ihre freundlichen Mitteilungen auszusprechen.

Stockholm, Februar 1892.

Bestimmung des Gefrierpunktes wässeriger Lösungen von grosser Verdünnung. Anwendung auf den Rohrzucker.

Von

F. M. Raoult[1])

(Corresp. Mitglied der Acad. des Sc. zu Paris,
Doyen der Faculté des Sc. zu Grenoble).

Bei früherer Gelegenheit habe ich mein Verfahren zur Bestimmung des Erstarrungspunktes der Lösungen folgendergestalt zusammengefasst: „Etwa 120 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit werden in ein Becherglas gethan und unter beständigem Rühren sehr langsam auf eine Temperatur gebracht, welche $^1/_4$ Grad unterhalb der Erstarrungstemperatur liegt. Man hebt alsdann die Überkaltung durch ein Stückchen Eis auf. Alsbald steigt das Thermometer bis auf einen Punkt, bei welchem es während mehrerer Minuten vollkommen fest stehen bleibt; alsdann beginnt es langsam zu sinken. Der nach dem Aufsteigen von der Quecksilbersäule erreichte feste Punkt wird als der Erstarrungspunkt angenommen. Der Unterschied zwischen dem Erstarrungspunkt des reinen und des den gelösten Stoff enthaltenden Lösungsmittels, welche beide auf gleiche Weise und nach kurzer Zwischenzeit zu bestimmen sind, wird als Erniedrigung des Erstarrungspunktes angenommen." (Ann. de chim. et de phys. (6) **11**, 93. 1884.)

Mittelst der damals benutzten Apparate und unter Anwendung einiger dort angegebener Vorsichtsmassregeln konnte ich so die Erstarrungspunkte gewöhnlicher Lösungen auf 1 bis 2 hundertstel Grade erhalten. Zu jener Zeit war dies eine sehr genügende Annäherung. Heutzutage, wo man von der Kryoskopie täglich zahlreichere und genauere Auskünfte beansprucht, ist dies nicht mehr der Fall. Die Bestimmungen der Molekulargewichte von Stoffen, welche nur sehr geringe Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers hervorbringen, die genaue Messung der Erstarrungstemperatur der Mineralwasser, der Nährflüssigkeiten und Sekretionen, die experimentelle Prüfung gewisser theoretischer Anschauungen, insbesondere der so bemerkenswerten Ideen von Herrn Arrhenius über die Konstitution der sehr verdünnten wässerigen Lö-

[1]) Deutsch nach dem Manusc. des Verf. von *W. O.*

sungen: alle diese Fragen verlangen eine Steigerung der Genauigkeit. Es ist mir über Erwarten gelungen, eine solche zu erreichen, ohne dass ich mich von den oben erwähnten Vorschriften zu entfernen brauchte, indem ich in nachstehender Weise meine alte Versuchsanordnung abänderte. Die Abänderungen beziehen sich hauptsächlich auf die Kältemischung und den Rührer.

Wenn die Eisschüppchen, welche in einer gefrierenden, umgerührten Flüssigkeit schwimmen, nicht sehr zahlreich sind, so kann sich das Thermometer auf merklich verschiedene Temperaturen einstellen, je nachdem die umgebende Kältemischung mehr oder weniger kalt ist. Die Abweichungen können mehrere hundertstel Grade betragen. Ich vermeide diese Fehlerquelle, indem ich die gewöhnliche Kältemischung durch eine abgekühlte Flüssigkeit ersetze, welche bei nahezu konstanter Temperatur erhalten wird. Bei einzelnen Versuchen brauche ich gewöhnlich den Schwefelkohlenstoff-Refrigerator, welchen ich früher (Compte rendu de la 18. Sess. de l'Assoc. franç. pour l'avanc. des Sc. **I**, 273. 1889) beschrieb. Handelt es sich um die Ausführung mehrerer Bestimmungen, so ziehe ich den folgenden Apparat vor. Das Becherglas, in welchem sich die zu untersuchende (vorher auf 0° abgekühlte) Flüssigkeit befindet, wird in ein Standglas gesetzt, welches fast vollständig in eine kalte und in Bewegung gehaltene 40 prozentige Glycerinlösung eingesenkt ist. Ein kupfernes Schlangenrohr liegt in derselben und ist an seinen beiden Enden mit dem unteren Teil zweier Gefässe verbunden, die mit einem Gemenge von Seesalz, Eis und Wasser gefüllt sind, und welche man in beliebigen Höhen aufstellen kann. Das Wasser, welches aus dem höheren Gefäss in das niedere überströmt, hat gewöhnlich die Temperatur — 10° und kühlt, indem es das Schlangenrohr durchfliesst, die Glycerinlösung in einem Masse ab, welches von der Geschwindigkeit des Strömens abhängt, und welches man nach Belieben regelt. — Auf die eine oder die andere Weise halte ich das Kühlbad 3° unterhalb des wahrscheinlichen Erstarrungspunktes der Versuchsflüssigkeit. Die Erkaltungsgeschwindigkeit der letzteren ist alsdann 1 Grad in etwa 20 Minuten. Ist darnach der Einfluss des Kühlbades auf die Temperatur der Flüssigkeit im Augenblicke des Erstarrens nicht absolut gleich null, so ist er doch bei den zu vergleichenden Versuchen derselbe und verschwindet aus den Differenzen, so dass die Erniedrigungen des Erstarrungspunktes davon nicht beeinflusst werden.

Der auf- und niedergehende Rührer aus Platin, welchen ich bis vor kurzem angewendet habe, bedingt einige Unbequemlichkeiten. Namentlich zeigen sich solche, wenn man mit Wasser oder sehr ver-

dünnten Lösungen arbeitet, weil das in solchen gebildete Eis eine grosse Neigung hat, sich zusammenzuballen. Sowie das Erstarren begonnen hat, hebt der Rührer beim Aufsteigen die schwimmenden Eisschüppchen nach oben, ohne sie beim Absteigen wieder mitzunehmen. Dadurch wird der flüssige Anteil immer ärmer an Eis und immer mehr den äusseren Einflüssen ausgesetzt, welche Überkühlung oder Überhitzung hervorzubringen streben. Ich habe daher diesen alten Rührer endgültig durch einen neuen mit rotierender Bewegung ersetzt, dessen Flügel aus Platindrahtnetz besteht, und dessen Axe durch das Thermometer selbst gebildet ist. Dies metallene, in Gestalt einer weitläufigen Spirale gewickelte Netz umgiebt das Gefäss des Thermometers, ohne es zu berühren. Es wird an seiner Stelle durch einen Stift gehalten, welcher in den Windungen eines am Stiel des Thermometers befestigten Platindrahtes festsitzt. Will man das Rühren eintreten lassen, so lässt man mit Hilfe eines Systems von Zahnrädern, welches man aus der Ferne antreibt, das Thermometer um seine Axe rotieren. Ist das Umrühren geschehen, so stellt man das Thermometer so fest, dass die Teilung eine passende Lage hat, und nimmt die Ablesung mittelst eines Fernrohrs vor. Unter diesen Umständen bleiben die Eisschüppchen, die sich in den Maschen des Drahtnetzes gebildet haben, dort, und diejenigen, welche frei in der Flüssigkeit entstanden sind, hören nicht auf, in der ganzen flüssigen Masse umherzuwirbeln. Die Berührungsflächen zwischen Wasser und Eis sind somit ungemein ausgedehnt, werden schnell erneuert, und es sind unter diesen Bedingungen weder Überhitzungen noch Unterkaltungen möglich.

Eine letzte Abänderung meines früheren Verfahrens bezieht sich auf die Grösse der Überkaltung. Ich hebe sie gegenwärtig bei allen Versuchen auf, wenn sie 0.5° erreicht hat. Alsdann werden die Eisschüppchen sogleich zahlreich genug, um die äusseren Störungen auszugleichen. Das Thermometer steigt sehr schnell und erreicht nach zwei oder drei Minuten den normalen Erstarrungspunkt. Es bleibt dort während mehr als einer Viertelstunde vollkommen unveränderlich.

Der Beweis der Genauigkeit dieses Verfahrens ergiebt sich daraus, dass es für die Erstarrungstemperatur des destillierten Wassers dieselbe Zahl ergiebt, welche man in schmelzendem Schnee oder reinem Eis nach den üblichen Methoden findet. Der Unterschied erreicht nicht $^1/_{500}$ Grad.

Ich habe auf diese Weise die Gefrierpunktserniedrigungen von Rohrzuckerlösungen, insbesondere möglichst verdünnten, bestimmt. Diese Lösungen sind sämtlich aus Kandiszucker einige Augenblicke vor der Messung hergestellt worden. Dasselbe destillierte Wasser, welches

für die Lösungen diente, wurde zur Bestimmung des Nullpunktes am Anfang und Ende jedes Arbeitstages benutzt. Die Temperatur des Laboratoriums blieb zwischen 5 und 7°. Ich stellte mit jeder Lösung nur eine einzige Beobachtung an, und die nachstehende Tabelle stellt die Ergebnisse derselben dar.

Zucker in 100 Teilen Wasser P	Gefrierpunkts-erniedrigung C	Molekulare Erniedrigung $\frac{C}{P} \times 342$
0·683	0·042	20·9
1·462	0·086	20·6
2·154	0·128	20·3
2·848	0·168	20·1
4·329	0·252	19·9
5·859	0·340	19·8
7·297	0·422	19·8
11·132	0·652	20·0
16·098	0·956	20·3
39·040	2·474	21·6

Die Zahl 342 ist das Molekulargewicht des Zuckers, $C_{12} H_{22} O_{11}$).

Nimmt man die Gefrierpunktserniedrigungen als Abscissen und die molekularen Erniedrigungen als Ordinaten, so findet man, dass sie durch eine Kurve dargestellt werden, welche, ausser in den Anfangspunkten, mit der Kurve zusammenfällt, welche ich in den Annales de chim. et de phys. (6) **8**, 1886 mitgeteilt habe, und welche Herr Arrhenius bezüglich des für sehr verdünnte Lösungen geltenden Teiles kritisiert hat. (Diese Zeitschr. **2**, 501. 1888.) Dieser Teil erhebt sich somit thatsächlich bei der Annäherung an die Ordinatenaxe, und ich befand mich nicht im Irrtum, wenn ich angab, dass die molekularen Erniedrigungen des Zuckers, wie die anderer Stoffe, eine stetige Zunahme erfahren, wenn die Verdünnung gewisse Grenzen überschreitet. Allerdings ist in diesem Falle die Zunahme dermassen gering, dass sie, was diesen Punkt anlangt, die Voraussagungen des schwedischen Gelehrten zu bestätigen scheinen.

Der vollkommen regelmässige Gang der vorstehenden Ergebnisse, selbst derjenigen, welche sich auf ausserordentlich geringe Erniedrigungen (wie $C = 0{\cdot}042^{\circ}$) beziehen, bestätigt das obengesagte, nämlich dass die oben beschriebene verbesserte Methode die Gefrierpunktserniedrigungen verdünnter Lösungen mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{500}$ Grad zu messen gestattet. Es ist dies ein erheblicher Fortschritt, welcher die Hilfsmittel der Kryoskopie beträchtlich zu erweitern geeignet ist.

Grenoble, den 26. Januar 1892.

Notiz zur Theorie der Diffusion und Elektrolyse.

Von

Max Planck.

Im letzten Hefte dieser Zeitschr. (S. 143) führt Herr Wiedeburg aus, dass sich in die von Nernst begründete und dann von mir weiter entwickelte Theorie der Hydrodiffusion ein Fehler eingeschlichen habe der die Resultate anscheinend nicht unerheblich beeinflusst. Ich beabsichtige, hier kurz nachzuweisen, dass diese Behauptung auf einem Irrtum beruht.

Herr Wiedeburg schickt den mathematischen Satz voraus, dass, wenn man eine Funktion einer Variabeln x nach x differentiieren und dann $x = 0$ setzen will, es nicht richtig ist, schon vor Ausführung der Differentiation in einzelnen Gliedern der Funktion $x = 0$ zu setzen. Dieser Satz findet aber auf den vorliegenden Fall keine Anwendung; denn in keiner der von mir oder von Herrn Nernst benutzten Formeln ist die Konzentration der gelösten Stoffe (um die es sich hier handelt) $= 0$ gesetzt worden. Sie ist vielmehr unendlich klein gesetzt worden, und nach unendlich kleinen Variabeln lässt sich bekanntlich jederzeit ebensogut differentiieren wie nach endlichen.

Der Widerspruch zwischen den Formeln des Herrn Wiedeburg und den von Herrn Nernst und mir aufgestellten beruht also nicht auf einem mathematischen Fehler, sondern vielmehr auf dem Umstand, dass Herr Wiedeburg in seinen Rechnungen eine Voraussetzung aufgehoben hat, von der sowohl Herr Nernst als auch ich ausging: dass die Zustandsgleichung für den osmotischen Druck bei wachsenden Verdünnungsgraden in diejenige für vollkommene Gase übergeht. (Die Berechtigung dieser Voraussetzung brauche ich hier nicht zu erörtern.) Denn die von Herrn Wiedeburg für den osmotischen Druck p benutzte van der Waalssche Zustandsgleichung:

$$p = \frac{NRT}{1-B} - A$$

(N Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Ionen, T Temperatur, R die bekannte Gaskonstante) führt in ihrer allgemeinen Form über-

haupt nicht, auch nicht für wachsende Verdünnung, auf die Gasgesetze. Soll sie diese Bedingung erfüllen, so muss offenbar bei abnehmendem $N B$ gegen 1 und A gegen NRT verschwinden, und in diesem Falle gehen, wie man leicht sehen kann, die Wiedeburgschen Formeln in die älteren über.

Damit also die Nernstsche Diffusionsformel für den idealen Fall unendlich verdünnter Lösungen gilt, ist es keineswegs, wie Hr. Wiedeburg schliesst (S. 146), notwendig, dass das Boylesche Gesetz auch für beliebig grosse Konzentrationen richtig bleibt.

Berlin, Februar 1892.

Über die Bestimmung der Molekularrefraktion fester chemischer Verbindungen in Lösungen derselben.

Von

F. Schütt in Berlin.

II. Teil. Mischungen von Äthylenbromid mit Propylalkohol.

Im ersten Teile dieser Abhandlung[1]), welcher sich mit der Bestimmung der spezifischen Refraktion des Chlornatriums aus seinen Lösungen beschäftigte, war dargelegt worden:

1. dass die aus verschiedenen Lösungen für die spezifische Refraktion des Chlornatriums (oder einer bestimmten Chlornatriumlösung) nach der n- oder n^2-Formel berechneten Werte nicht völlig konstant sind, die nach Kettelers entsprechend modifizierter n^2-Formel berechneten Werte eine bessere, doch auch nicht vollständige Übereinstimmung untereinander aufweisen;

2. dass die nach einer der genannten Formeln aus einer Lösung abgeleitete spezifische Refraktion des Chlornatriums durchaus verschieden ist von der nach der gleichen Formel aus dem krystallisierten Salz berechneten;

3. dass infolgedessen eine genaue Bestimmung der Brechungsexponenten beliebiger Lösungen aus der spezifischen Refraktion der gelösten Substanz und des Lösungsmittels nicht ausführbar ist;

4. dass die Brechungsexponenten der Lösungen etwas genauer erhalten werden, wenn der Einfluss der Kontraktion der gemischten Flüssigkeiten auf das Brechungsvermögen in der von Pulfrich vorgeschlagenen Weise berücksichtigt wird.

Die vorliegenden Beobachtungen über das Lichtbrechungsvermögen von Mischungen von Äthylenbromid mit Propylalkohol habe ich zu dem Zwecke unternommen:

1. um festzustellen, ob die an Salzlösungen gemachten Erfahrungen sich bei Mischungen anderer Flüssigkeiten bestätigen, insbesondere, ob die bei jenen gefundenen Abweichungen bei Mischungen von Flüssig-

---

[1]) Diese Zeitschr. 5, 4. 1890.

keiten mit sehr verschiedenem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen von noch höherer Ordnung sind;

2. um an der Hand eines genauen Beobachtungsmateriales die Fehler der bisher benutzten Methoden erkennen und den Weg angeben zu können, auf dem es möglich ist, die spezifische Refraktion einer Substanz aus ihren Lösungen mit Sicherheit abzuleiten und die Brechungsexponenten beliebiger Mischungen zweier Substanzen mit voller Genauigkeit zu berechnen.

1. Beobachtungsmethode und benutzte Apparate.

Die Herstellung der Mischungen, Bestimmung ihrer Dichte und Brechungsexponenten führte ich bei 18·07° (korrigierte Temperatur) in derselben Weise und mit den gleichen Apparaten aus, wie bei den Lösungen von Kochsalz in Wasser, ich kann in dieser Beziehung auf den ersten Teil der Abhandlung verweisen. Besonders zu erwähnen bleiben folgende Punkte:

Das benutzte Äthylenbromid war als chemisch rein von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen worden, es zeigte einen Schmelzpunkt von 9·4°. Die erstarrte, krystallklare Masse wurde auf diese Temperatur gebracht, nach Entfernung einiger nicht fest gewordener Tropfen geschmolzen, einige Zeit über gebranntem Kalk stehen gelassen und endlich fraktioniert.

Die Flüssigkeit ging zwischen 130·5° und 131·0° über, sie zeigte bei 18·07° das spezifische Gewicht 2·18300. Ein zur Prüfung dieser Reinigungsmethode in gleicher Weise behandeltes Präparat ganz anderen Ursprungs zeigte den Schmelzpunkt 9·4°, den Siedepunkt 130·5°—130·8° und bei 18·07° das spezifische Gewicht 2·18296.

Für die Versuche wurde das erste Präparat benutzt.

Der ebenfalls als chemisch rein von der Firma Kahlbaum bezogene Propylalkohol wurde noch einmal über gebranntem Kalk fraktioniert und der zwischen 96·0° und 97·5° übergegangene Anteil benutzt. Er zeigte bei 18·07° das spezifische Gewicht 0·80659.

Beide Flüssigkeiten erlitten während der mit ihnen angestellten Versuche durch das wiederholte Öffnen der Gefässe keine nachweisbare Veränderung ihres Lichtbrechungsvermögens und ihrer Dichte. Dennoch wurde, um etwa eingetretene Änderungen auch bei den späteren Rechnungen sichtbar zu machen, so verfahren, dass, dem Prozentgehalte nach, je eine der zuerst hergestellten Mischungen mit einer der zuletzt hergestellten abwechselte.

Sämtliche Wägungen und gemessenen Brechungsexponenten wurden auf den leeren Raum bezogen, erstere unter Berücksichtigung der Temperatur im Wägekasten, sowie des herrschenden Luft- und Dampfdruckes; letztere nach der schon mitgeteilten Reduktionsformel, gültig für 18° und 760 mm Druck.

2. Dichte und Brechungsexponenten der Mischungen.

Tabelle I enthält in der ersten Vertikalreihe den Prozentgehalt der hergestellten Mischungen an Äthylenbromid, in den folgenden die beobachtete Dichte und die absoluten Brechungsexponenten derselben für sechs Lichtarten. Die erste Horizontalreihe (0%) bezieht sich also auf reinen Propylalkohol, die letzte (100%) auf reines Äthylenbromid. Letzteres übertrifft demnach jenen an Dichte um das 2·7fache, an brechender Kraft um das 1·4fache und besitzt eine 2·2mal grössere Dispersion.

Tabelle I.

Äthylenbromid Prozent (p)	Dichte $d\frac{18.07}{4}$	Absolute Brechungsexponenten bei 18.07°					
		Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$
0	0·80659	1·383919	1·384249	1·386161	1·388257	1·390775	1·394543
10·0084	0·86081	1·389551	1·389897	1·391892	1·394071	1·396690	1·400633
20·9516	0·92908	1·396690	1·397065	1·399136	1·401427	1·404199	1·408338
29·8351	0·99300	1·403405	1·403776	1·405958	1·408336	1·411238	1·415559
40·7320	1·08453	1·413118	1·413486	1·415815	1.418350	1·421414	1·426050
49·9484	1·17623	1·422890	1·423322	1·425748	1·428441	1·431731	1·436656
60·0940	1·29695	1·435944	1·436372	1·439013	1·441922	1·445434	1·450766
70·0123	1·44175	1·451726	1·452232	1·455063	1·458210	1·462076	1·467899
80·0893	1·62640	1·472145	1·472691	1·475796	1·479301	1·483591	1·490018
90·1912	1·86652	1·499120	1·499709	1·503227	1·507141	1·511956	1·519293
100	2·18300	1·535674	1·536370	1·540399	1·544917	1·550501	1·558986

Der mögliche Fehler in der Grösse der Brechungsexponenten beträgt, wie sich aus den späteren Rechnungen ergiebt, nicht mehr als $\pm$ 0·00002, der der Dichten $\pm$ 0·00006, woran neben der starken Wärmeausdehnung der angewandten Flüssigkeiten auch deren nicht unbeträchtliche Flüchtigkeit Schuld trägt.

3. Spezifisches Brechungsvermögen des Äthylenbromids, abgeleitet aus Mischungen mit Propylalkohol.

Bezeichnet man Brechungsexponenten, Dichte und Prozentgehalt (an Äthylenbromid) einer Mischung mit n, d, p, Brechungsexponenten und Dichte des Propylalkohols mit n_0, d_0, des Äthylenbromids mit n_{100}, d_{100}, so berechnet sich das spezifische Brechungsvermögen des Äthylenbromids — R_1 R_2 R_3 — aus den Mischungen nach den am Kopfe der Tabellen II, III und IV angeführten Mischungsformeln,

die sich voneinander nur durch die Wahl des Ausdruckes für das spezifische Brechungsvermögen unterscheiden. Die Brechungsexponenten für den Strahl A mit unendlich grosser Wellenlänge habe ich aus den beobachteten Brechungsexponenten mit Hilfe der drei konstantigen Cauchyschen Dispersionsformel berechnet.

Die unterste Horizontalreihe (100 Prozent) enthält die beobachtete spezifische Refraktion des Äthylenbromids, mit der die darüberstehenden, aus den Mischungen berechneten Werte verglichen werden sollen. Unter jede Vertikalreihe ist das Mittel aller darin vorkommenden Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung ohne Rücksicht auf ihr Vorzeichen gesetzt. Die diesen Mittelwerten dennoch beigefügten Vorzeichen deuten an, dass unter den Abweichungen nur solche nach der positiven, oder nur nach der negativen, oder endlich nach beiden Richtungen (±) vorhanden sind.

Tabelle II.

$$R_1 = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_0-1}{d_0} \cdot \frac{100-p}{p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	A
10·0084	0·24179	0·24214	0·24399	0·24591	0·24824	0·25199	0·23527
20·9516	0·24207	0·24245	0·24415	0·24611	0·24857	0·25222	0·23561
29·8351	0·24227	0·24256	0·24435	0·24626	0·24872	0·25231	0·23563
40·7320	0·24260	0·24284	0·24466	0·24662	0·24901	0·25271	0·23578
49·9484	0·24283	0·24316	0·24491	0·24689	0·24937	0·25307	0·23632
60·0940	0·24326	0·24354	0·24535	0·24736	0·24979	0·25353	0·23646
70·0123	0·24365	0·24398	0·24577	0·24777	0·25026	0·25403	0·23700
80·0893	0·24414	0·24446	0·24625	0·24830	0·25082	0·25459	0·23745
90·1912	0·24473	0·24503	0·24686	0·24891	0·25142	0·25528	0·23790
100	0·24538	0·24570	0·24755	0·24962	0·25218	0·25606	0·23849
Mittel der Abweichungen:	− 0·00234	− 0·00236	− 0·00241	− 0·00250	− 0·00260	− 0·00276	− 0·00211

Tabelle III.

$$R_2 = \frac{n^2-1}{(n^2+2)d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_0^2-1}{(n_0^2+2)d_0} \cdot \frac{100-p}{p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	A
10·0084	0·14277	0·14295	0·14388	0·14488	0·14606	0·14798	0·13941
20·9516	0·14283	0·14303	0·14390	0·14490	0·14615	0·14799	0·13951
29·8351	0·14284	0·14300	0·14391	0·14487	0·14614	0·14796	0·13945
40·7320	0·14291	0·14303	0·14396	0·14495	0·14617	0·14804	0·13942
49·9484	0·14292	0·14309	0·14397	0·14498	0·14622	0·14809	0·13960
60·0940	0·14298	0·14312	0·14404	0·14505	0·14627	0·14814	0·13954
70·0123	0·14298	0·14315	0·14405	0·14505	0·14629	0·14816	0·13964
80·0893	0·14298	0·14314	0·14403	0·14505	0·14629	0·14815	0·13964
90·1912	0·14293	0·14308	0·14398	0·14499	0·14622	0·14809	0·13956
100	0·14277	0·14292	0·14381	0·14481	0·14604	0·14790	0·13940
Mittel der Abweichungen:	+ 0·00014	+ 0·00015	+ 0·00016	+ 0·00016	+ 0·00016	+ 0·00017	+ 0·00013

Tabelle IV.

$$R_3 = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2{\cdot}2)\,d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_0^2 - 1}{(n_0^2 + 2{\cdot}2)\,d_0} \cdot \frac{100 - p}{p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	*A*
10·0084	0·13633	0·13650	0·13742	0·13839	0·13954	0·14140	0·13318
20·9516	0·13640	0·13659	0·13743	0·13841	0·13963	0·14143	0·13318
29·8351	0·13643	0·13657	0·13746	0·13841	0·13962	0·14140	0·13313
40·7320	0·13650	0·13662	0·13752	0·13848	0·13966	0·14148	0·13311
49·9484	0·13652	0·13668	0·13754	0·13852	0·13973	0·14154	0·13329
60·0940	0·13659	0·13673	0·13762	0.13860	0·13979	0·14161	0·13324
70·0123	0·13661	0·13677	0·13765	0·13862	0·13983	0·14166	0·13336
80·0893	0·13664	0·13679	0·13766	0·13864	0·13986	0·14167	0·13338
90·1912	0·13662	0·13676	0·13764	0·13862	0·13982	0·14165	0·13333
100	0·13650	0·13665	0·13752	0·13850	0·13970	0·14151	0·13322
Mittel der Abweichungen:	± 0·00009	± 0·00009	± 0·00009	± 0·00009	± 0·00010	± 0·00010	± 0·00009

Während bei Chlornatriumlösungen die spezifische Refraktion des Chlornatriums (oder einer konzentrierten Chlornatriumlösung), aus weniger konzentrierten Lösungen berechnet, stets zu hoch ausfiel, und zwar in gleicher Weise bei Anwendung der n- oder n^2-Formel, findet hier für die erstere (Tab. II) eine starke negative, für die letztere (Tab. III) eine etwa zehnmal kleinere positive Abweichung statt. Das Mittel der Abweichungen beträgt nämlich für die n-Formel durchschnittlich $\frac{1}{100}$, für die n^2-Formel $\frac{1}{1000}$ des Wertes selbst, die grösste Abweichung für die n-Formel $\frac{1}{65}$, für die n^2-Formel nur $\frac{1}{650}$. Die Überlegenheit der letzteren für den hier vorliegenden Fall steht mithin zweifellos fest.

Bei der Kettelerschen n^2-Formel ergab die Rechnung, dass 2·2 die beste einzusetzende Konstante sei. Mit dieser Formel wurden die spezifischen Refraktionen R_3 der Tabelle IV erhalten. Sie weichen von den Normalwerten noch etwas weniger ab, als die vorhergehenden, durchschnittlich $\frac{1}{1400}$, im Maximum $\frac{1}{900}$ des Betrages nach beiden Seiten hin. Indessen dürfte dieser geringe Vorteil den Nachteil nicht aufwiegen, welcher in der notwendigen Anpassung der Formel an den speziellen Fall liegt. — Für die hier eingeführte Konstante 2·2 musste bei den Chlornatriumlösungen 0·72 gesetzt werden. —

Der Einfluss der Dispersion macht sich bei Anwendung jeder der drei Formeln durch Abnahme der Abweichungen mit Annäherung an das rote Ende des Spektrums bemerkbar, doch ist selbst für den Strahl A ein wesentlicher Fortschritt zu besserer Übereinstimmung nicht zu konstatieren.

4. Spezifisches Brechungsvermögen des Propylalkohols, abgeleitet aus Mischungen mit Äthylenbromid.

In gleicher Weise, wie sich aus den untersuchten Mischungen die spezifische Refraktion des Äthylenbromids ableiten liess, kann aus ihnen auch die des Propylalkohols — $\mathfrak{R}_1$ $\mathfrak{R}_2$ $\mathfrak{R}_3$ — berechnet werden. Dies ist in den folgenden Tabellen V, VI, VII nach den am Kopfe derselben angegebenen Formeln ausgeführt worden.

Tabelle V.

$$\mathfrak{R}_1 = \frac{n-1}{d} \cdot \frac{100}{100-p} - \frac{n_{100}-1}{d_{100}} \cdot \frac{p}{100-p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	*A*
0	0·47598	0·47639	0·47876	0·48136	0·48448	0·48915	0·46661
10·0084	0·47557	0·47598	0.47836	0·48094	0·48404	0·48869	0·46624
20·9516	0·47510	0·47553	0·47786	0·48043	0·48353	0·48814	0·46585
29·8351	0·47465	0·47505	0·47740	0·47993	0·48301	0·48755	0·46539
40·7320	0·47407	0·47442	0·47677	0·47930	0·48230	0·48685	0·46475
49·9484	0·47344	0·47385	0·47613	0·47865	0·48168	0·48617	0·46444
60·0940	0·47279	0·47313	0·47545	0·47796	0·48089	0·48534	0·46355
70·0123	0·47192	0·47235	0·47459	0·47703	0·48000	0·48440	0·46312
80·0893	0·47097	0·47138	0·47354	0·47604	0·47900	0·48321	0·46244
90·1912	0·46990	0·47019	0·47243	0·47478	0·47756	0·48190	0·46121
Mittel der Abweichungen:	– 0·00282	– 0·00285	– 0·00292	– 0·00302	– 0·00314	– 0.00334	– 0·00250

Tabelle VI.

$$\mathfrak{R}_2 = \frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d} \cdot \frac{100}{100-p} - \frac{n^2_{100}-1}{(n^2_{100}+2)\,d_{100}} \cdot \frac{p}{100-p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*	*A*
0	0·28982	0·29004	0·29132	0·29272	0·29441	0·29692	0·28473
10·0084	0·28982	0·29004	0·29133	0·29273	0·29441	0·29693	0·28473
20·9516	0·28983	0·29006	0·29134	0·29274	0·29444	0·29695	0·28475
29·8351	0·28985	0·29007	0·29136	0·29276	0·29445	0·29695	0·28475
40·7320	0·28992	0·29011	0·29142	0·29282	0·29450	0·29702	0·28474
49·9484	0·28997	0·29020	0·29148	0·29289	0·29459	0·29711	0·28493
60·0940	0·29014	0·29034	0·29165	0·29308	0·29475	0·29728	0·28493
70·0123	0·29033	0·29057	0·29186	0·29327	0·29499	0·29754	0·28528
80·0893	0·29068	0·29092	0·29220	0·29366	0·29541	0·29792	0·28569
90·1912	0·29136	0·29153	0·29289	0·29432	0·29602	0·29867	0·28617
Mittel der Abweichungen:	+ 0·00039	+ 0·00039	+ 0·00041	+ 0·00042	+ 0·00043	+ 0·00045	+ 0·00038

Tabelle VII.

$$\mathfrak{R}_3 = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2{\cdot}2)\,d} \cdot \frac{100}{100 - p} - \frac{n^2_0 - 1}{(n^2_0 + 2{\cdot}2)\,d_0} \cdot \frac{p}{100 - p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	A
0	0·27573	0·27595	0·27718	0·27854	0·28017	0·28260	0·27082
10·0084	0·27571	0·27598	0·27717	0·27853	0·28015	0·28258	0·27080
20·9516	0·27570	0·27593	0·27716	0·27852	0·28015	0·28257	0·27081
29·8351	0·27570	0·27591	0·27716	0·27850	0·28013	0·28255	0·27078
40·7320	0·27573	0·27592	0·27718	0·27853	0·28014	0·28257	0·27074
49·9484	0·27575	0·27597	0·27720	0·27856	0·28020	0·28262	0·27089
60·0940	0·27587	0·27606	0·27733	0·27869	0·28030	0·28274	0·27085
70·0123	0·27599	0·27623	0·27747	0·27883	0·28048	0·28293	0·27114
80·0893	0·27627	0·27650	0·27772	0·27913	0.28081	0·28322	0·27147
90·1912	0·27682	0·27699	0·27829	0·27965	0·28129	0·28383	0·27184
Mittel der Abweichungen:	± 0·00024	± 0·00024	± 0·00024	± 0·00025	± 0·00026	± 0·00027	± 0·00025

Wie zu erwarten war, zeigt die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den beobachteten für die drei angewandten Formeln ganz analoge Erscheinungen, wie in den voraufgehenden Tabellen: bei Anwendung der n-Formel negative Abweichungen von durchschnittlich $\frac{1}{160}$, im Maximum $\frac{1}{73}$, bei Anwendung der n^2-Formel positive Abweichungen von durchschnittlich $\frac{1}{700}$, im Maximum $\frac{1}{180}$, endlich bei Kettelers n^2-Formel Abweichungen nach beiden Seiten von durchschnittlich $\frac{1}{1700}$, im Maximum $\frac{1}{250}$. Als Konstante war in die letztere wiederum 2·2 eingesetzt, da es sich um die gleichen Flüssigkeitsmischungen handelte. Indessen ergab eine noch besonders angestellte Rechnung, dass hier durch Einführung von 2·5 als Konstante eine noch bessere Übereinstimmung erreicht werden könne. Tabelle VIII enthält die so berechneten Werte R_{III}.

Tabelle VIII.

$$\mathfrak{R}_{III} = \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2{\cdot}5)\,d} \cdot \frac{100}{100 - p} - \frac{n^2_{100} - 1}{(n^2_{100} + 2{\cdot}5)\,d_{100}} \cdot \frac{p}{100 - p}.$$

Äthylenbromid Prozent (p)	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$	A
0	0·25700	0·25720	0·25838	0·25966	0·26121	0·26352	0·25232
10·0084	0·25696	0·25716	0·25834	0·25962	0·26117	0·26348	0·25228
20·9516	0·25692	0·25713	0·25830	0·25958	0·26113	0·26344	0·25227
29·8351	0·25689	0·25708	0·25827	0·25954	0·26108	0·26338	0·25229
40·7320	0·25687	0·25705	0·25825	0·25952	0·26105	0·26336	0·25215
49·9484	0·25686	0·25706	0·25823	0·25951	0·26106	0·26336	0·25224
60·0940	0·25691	0·25708	0·25829	0·25957	0·26110	0·26341	0·25216
70·0123	0·25695	0·25717	0·25835	0·25963	0·26118	0·26350	0·25235
80·0893	0·25713	0·25734	0·25851	0·25982	0·26139	0·26368	0·25252
90·1912	0·25751	0·25767	0·25890	0·26018	0·26173	0·26411	0·25280
Mittel der Abweichungen:	± 0·00014	± 0·00014	± 0·00014	± 0·00015	± 0·00015	± 0·00016	± 0·00014

Das Mittel der Abweichungen beträgt jetzt nur etwa $\frac{1}{1750}$, das Maximum derselben $\frac{1}{450}$ des beobachteten Wertes. Die Anwendbarkeit der Kettelerschen Formel erleidet jedoch eine neue Beschränkung dadurch, dass selbst für Mischungen zweier bestimmter Flüssigkeiten die einzuführende Konstante gewechselt werden muss, je nachdem die spezifische Refraktion der einen oder der anderen Flüssigkeit berechnet werden soll.

Die Dispersion übt bei der Berechnung der spezifischen Refraktion des Propylalkohols auf die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung denselben Einfluss aus, wie bei der Berechnung der spezifischen Refraktion des Äthylenbromids.

5. Berechnung der Brechungsexponenten der Mischungen.

a) Mit Hilfe der Refraktionskonstanten.

Wennschon die Lösung dieser Aufgabe wesentlich nur eine Umkehrung der vorhergegangenen Rechnungen ist, glaube ich dennoch auf dieselbe eingehen zu müssen, weil sie einerseits häufig selbständig an uns herantritt, andererseits die eben besprochenen Abweichungen zwischen berechneter und beobachteter spezifischer Refraktion keinen Schluss auf die Grösse der Abweichungen zwischen berechneten und beobachteten Brechungsexponenten zulassen. Die für die Rechnung erforderlichen drei Formeln sind bereits in dem früher publizierten ersten Teile dieser Abhandlung hergeleitet worden. Als bekannt gelten Dichte und Prozentgehalt der Mischungen und die spezifische Refraktion der beiden reinen Flüssigkeiten.

Die folgenden Tabellen IX—XI enthalten die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung in Einheiten der fünften Dezimale.

Tabelle IX.

n berechnet (aus R_1 $\mathfrak{R}_1$), — *n* beobachtet.

Äthylenbromid Prozent	*Li*	*Ha*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*
0	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000
10·0084	+ 32	+ 31	+ 32	+ 32	+ 34	+ 36
20·9516	+ 64	+ 64	+ 66	+ 68	+ 70	+ 75
29·8351	+ 93	+ 94	+ 95	+ 100	+ 103	+ 111
40·7320	+ 123	+ 127	+ 128	+ 133	+ 140	+ 148
49·9484	+ 149	+ 149	+ 155	+ 160	+ 165	+ 175
60·0940	+ 165	+ 168	+ 171	+ 176	+ 186	+ 197
70·0123	+ 175	+ 175	+ 180	+ 187	+ 194	+ 205
80·0893	+ 161	+ 162	+ 169	+ 172	+ 178	+ 192
90·1912	+ 111	+ 113	+ 116	+ 121	+ 127	+ 132
100	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000

Tabelle X.

n berechnet (aus $R_2\,\mathfrak{R}_2$), — *n* beobachtet.

Äthylenbromid Prozent	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*
0	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0.00000
10·0084	± 0	± 0	— 1	— 1	± 0	— 1
20·9516	— 2	— 3	— 3	— 3	— 4	— 4
29·8351	— 4	— 4	— 5	— 4	— 5	— 3
40·7320	— 12	— 10	— 12	— 12	— 11	— 11
49·9484	— 17	— 18	— 18	— 18	— 20	— 21
60·0940	— 31	— 30	— 34	— 36	— 34	— 36
70·0123	— 42	— 44	— 46	— 47	— 50	— 52
80·0893	— 54	— 55	— 57	— 61	— 65	— 64
90·1912	— 55	— 56	— 59	— 60	— 61	— 65
100	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000

Tabelle XI.

n berechnet (aus $R_3\,\mathfrak{R}_3$), — *n* beobachtet.

Äthylenbromid Prozent	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*
0	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000
10·0084	+ 3	+ 3	+ 2	+ 3	+ 3	+ 2
20·9516	+ 4	+ 3	+ 3	+ 3	+ 3	+ 3
29·8351	+ 4	+ 4	+ 4	+ 5	+ 4	+ 7
40·7320	0	+ 3	0	+ 1	+ 3	+ 3
49·9484	— 2	— 3	— 3	— 2	— 3	— 3
60·0940	— 14	— 12	— 15	— 16	— 13	— 16
70·0123	— 24	— 25	— 26	— 25	— 27	— 29
80·0893	— 36	— 36	— 36	— 38	— 41	— 42
90·1912	— 42	— 40	— 43	— 42	— 42	— 47
100	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000	0·00000

Aus dem Verlaufe dieser Differenzenreihen ist zunächst ersichtlich, dass die Beobachtungsfehler bei der Bestimmung der Brechungsexponenten nicht den Wert von ± 0·00002 übersteigen. Die übrig bleibenden bedeutenden Abweichungen fallen also ganz der Ungenauigkeit der angewandten Formeln zur Last. Die Differenz: Rechnung — Beobachtung beträgt bei der *n*-Formel (Tab. IX) bis + 0·00205, bei der n^2-Formel (Tab. X) bis — 0.00065 und bei der modifizierten n^2-Formel (Tab. XI) bis + 0·00007 und — 0·00047. Es bedarf hiernach keiner weiteren Begründung, dass diese Formeln für alle genaueren Berechnungen unbrauchbar sind, da die möglichen Abweichungen vom richtigen Wert der Brechungsexponenten um das 20- bis 100fache grösser sind, als bei direkter Beobachtung.

Der Vollständigkeit halber will ich anführen, dass bei den Chlornatriumlösungen bessere Resultate erzielt wurden, indem die *n*- und n^2-Formel negative Abweichungen nur bis — 0·00011, die modifizierte n^2-Formel Abweichungen zwischen + 0·00001 und — 0·00006 ergeben hatte.

Die Anwendung verschiedener Lichtarten übt auf die Grösse der oben besprochenen Abweichungen den Einfluss aus, dass letztere mit der Annäherung an das rote Ende des Spektrums etwas kleiner werden.

b) Ohne Annahme einer Refraktionskonstante.

Das von Pulfrich angegebene Verfahren zur Berechnung der Brechungsexponenten von Mischungen aus den gemischten Volumenteilen, unter Berücksichtigung der Volumenänderung bei der Mischung, hatte sich an Salzlösungen insofern bewährt, als die berechneten Brechungsexponenten mit den beobachteten innerhalb $\pm 0{\cdot}00002$ übereinstimmten. Es soll deshalb im folgenden geprüft werden, ob sich dies Verfahren auch bei den vorliegenden Mischungen als brauchbar erweist.

Unter Beibehaltung der bisherigen Bezeichnungsweise setzt sich die Volumeneinheit einer Mischung beider Flüssigkeiten mit p Prozent Äthylenbromid zusammen aus:

$$v_{100} = \frac{p.d}{100.d_{100}} \text{ Volumen Äthylenbromid, und}$$

$$v_0 = \frac{(100-p)d}{100 d_0} \text{ Volumen Propylalkohol.}$$

$v_{100} + v_0 = V$, das Volumen der ungemischten Flüssigkeiten, ist ebenfalls $= 1$ in dem Falle, dass beim Vermischen keine Volumenveränderung eintritt. Tritt hingegen eine solche ein, so bezeichnet $V - 1$ die Volumenveränderung des Volumens V, und:

$$C = \frac{V-1}{V}$$

die Volumenveränderung der Volumeneinheit. Sie ist positiv, wenn Kontraktion, negativ, wenn Dilatation eintrat.

Eine Zusammenstellung der eben genannten Grössen giebt die folgende Tabelle:

Tabelle XII.

Äthylenbromid Prozent	v_{100}	v_0	V	Kontraktion der Volumeinheit (C)
10·0084	0·039465	0·960406	0·999871	— 0·000129
20·9516	0·089169	0.910528	0·999697	— 0·000303
29·8351	0·135714	0·863806	0·999520	— 0·000480
40·7320	0·202360	0·796909	0·999269	— 0·000731
49·9484	0·269129	0·729890	0·999019	— 0·000982
60·0940	0·357026	0·641665	0·998691	— 0·001309
70·0123	0·462391	0·536019	0·998410	— 0·001593
80·0893	0·596688	0·401478	0·998166	— 0·001837
90·1912	0·771159	0·226984	0·998143	— 0·001860

Die Flüssigkeiten mischen sich also unter Dilatation.

Würden sie sich ohne Volumenänderung mischen, so müssten sich die Brechungsexponenten der Mischungen (N) berechnen lassen nach der Formel:

$$N = v_{100} \cdot n_{100} + v_0 \cdot n_0$$
$$\text{worin } v_{100} + v_0 = V = 1.$$

Diese Rechnung wurde ausgeführt und die Differenzen zwischen den erhaltenen Brechungsexponenten (N) und den beobachteten (n) für die Spektrallinien *Li*, *Na*, *Tl*, *Hγ* in Tabelle XIII zusammengestellt.

Die Grösse dieser Differenzen soll nach Pulfrich zur Grösse der entsprechenden Dilatationen in einem bestimmten Verhältnis stehen, derart, dass

$$\frac{n - N}{n - 1} \cdot \frac{1}{C} = a = \text{Konstante.}$$

Tabelle XIII enthält auch diese, für alle untersuchten Mischungen und Lichtarten berechnete Grösse a.

Tabelle XIII.

Äthylenbromid Prozent	$n - N$ $\left[N = \frac{v_0}{V} n_0 + \frac{v_{100}}{V} \cdot n_{100}\right]$				$\frac{n-N}{n-1} \cdot \frac{1}{C} = a$					
	Li	*Na*	*Tl*	*Hγ*	*Li*	*Hα*	*Na*	*Tl*	*Hβ*	*Hγ*
10·0084	— 0·00036	— 0·00036	— 0·00037	— 0·00040	7·11	7·09	7·08	7·26	7·61	7·75
20·9516	— 0·00076	— 0·00078	— 0·00080	— 0·00087	6·36	6·26	6·46	6·60	6·72	7·05
29·8351	— 0·00111	— 0·00115	— 0·00120	— 0·00131	5·78	5·82	5·87	6·08	6·19	6·58
40·7320	— 0·00153	— 0·00158	— 0·00164	— 0·00180	5·08	5·19	5·20	5·33	5·54	5·76
49·9484	— 0·00191	— 0·00197	— 0·00202	— 0·00218	4·60	4·59	4·70	4·80	4·90	5·10
60·0940	— 0·00223	— 0·00229	— 0·00234	— 0·00256	3·90	3·96	3·98	4·05	4·19	4·34
70·0123	— 0·00247	— 0·00253	— 0·00260	— 0·00280	3·44	3·43	3·49	3·56	3·63	3·76
80·0893	— 0·00248	— 0·00257	— 0·00261	— 0·00282	2·87	2·87	2·93	2·96	3·00	3·14
90·1912	— 0·00204	— 0·00210	— 0·00216	— 0·00230	2·20	2·23	2·24	2·28	2·34	2·38
				Mittel:	3·67	3·69	3·75	3·83	3·92	4·06
							$a = 3·82$			

Die beobachteten Brechungsexponenten sind, der eingetretenen Dilatation entsprechend, kleiner als die berechneten, die Differenzen: Beobachtung — Rechnung nehmen, nach dem roten Ende des Spektrums hin, ein wenig ab.

Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigt die für eine Konstante geltende Grösse a. Nicht nur für die verschiedenen Spektralteile erweist sie sich merklich inkonstant, sondern sie wechselt vor allem für die verschiedenen Mischungen um mehr als das Dreifache ihres Betrages. Dass nicht etwa Beobachtungsfehler die Schuld an diesem Verhalten tragen, ist schon aus der Regelmässigkeit dieser Änderung

ersichtlich. Der Charakter einer Konstanten kann also dem Werte a wenigstens für die vorliegenden Flüssigkeitsgemische nicht mehr zugestanden werden.

Trotzdem versuchte ich eine Berechnung der Brechungsexponenten unter Zugrundelegung eines Mittelwertes für a. Mit Berücksichtigung des Gewichtes der einzelnen Grössen erhielt ich dafür 3·82.

Die Brechungsexponenten ergeben sich aus:

$$n = \frac{N-1}{1-a.C} + 1.$$

Die Abweichungen derselben von den beobachteten Brechungsexponenten sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

Tabelle XIV.

n berechnet, — n beobachtet.

Äthylenbromid Prozent	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$
10·0084	+ 0·00031	+ 0·00030	+ 0·00031	+ 0·00032	+ 0·00034	+ 0·00035
20·9516	+ 30	+ 30	+ 31	+ 33	+ 35	+ 40
29·8351	+ 37	+ 39	+ 41	+ 45	+ 48	+ 55
40·7320	+ 38	+ 41	+ 42	+ 47	+ 53	+ 61
49·9484	+ 32	+ 32	+ 37	+ 41	+ 46	+ 54
60·0940	+ 5	+ 7	+ 9	+ 12	+ 21	+ 30
70·0123	— 28	— 28	— 24	— 19	— 13	— 5
80·0893	— 83	— 82	— 77	— 75	— 71	— 62
90·1912	— 150	— 148	— 147	— 144	— 140	— 138

Wie zu erwarten, finden positive und negative Abweichungen statt, welche die hohen Beträge von + 0·00061 und — 0·00150 erreichen. Nur bei Anwendung der n-Formel auf die Äthylenbromid-Mischungen ergiebt sich eine noch schlechtere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, während die n^2-Formeln sogar bessere Resultate liefern.

Der Pulfrichschen Rechenmethode kommt mithin kein Vorrang gegenüber den früheren Methoden zu, sie kann sich unter Umständen besser, aber auch ebensowohl schlechter bewähren als diese.

6. Die Gründe für die Unvollkommenheiten der bisher zur Berechnung der brechenden Kraft und spezifischen Refraktion von Mischungen benutzten Formeln.

a) Die ältere Mischungsformel.

Bezeichnet man: $\frac{n-1}{1}$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}$, $\frac{n^2-1}{n^2+x}$ oder einen anderen Ausdruck für die brechende Kraft eines Mediums, der, durch die Dichte geteilt, eine Refraktionskonstante ergeben soll, allgemein mit dem Buch-

staben K, so lautet die Mischungsformel für zwei Flüssigkeiten 1 und 2 in der bisherigen Schreibweise:

$$\frac{100K}{d} = p \cdot \frac{K_1}{d_1} + (100 - p)\frac{K_2}{d_2}.$$

Durch Einführung der bereits im vorigen Kapitel benutzten Grössen:

$$v_1 = \frac{pd}{100\,d_1} \qquad v_2 = \frac{(100-p)\,d}{100\,d_2}$$

erhält die Gleichung die Form:

$$K = v_1 K_1 + v_2 K_2$$

oder, da $V = \frac{1}{1-C}$:

$$K = \left(\frac{v_1}{V}K_1 + \frac{v_2}{V}K_2\right) \cdot \frac{1}{1-C}. \tag{5}$$

Sieht man zunächst von dem zweiten Faktor, $\frac{1}{1-C}$, der rechten Seite ab, so bedeutet die Gleichung, dass die brechende Kraft einer Mischung, K, gleich ist der Summe der brechenden Kräfte der beiden zu mischenden Substanzen, jede multipliziert mit ihrem Partialvolumen in der Volumeneinheit der Mischung. Da $\frac{v_1}{V} + \frac{v_2}{V}$ stets $= 1$, gleichgültig, ob bei der Vermischung beider Substanzen eine Volumenänderung eintritt oder nicht, so wird einer solchen durch die Formel bis hierher nicht Rechnung getragen.

Es geschieht dies erst durch Multiplikation mit dem zweiten Faktor $\frac{1}{1-C}$. Im Falle einer Volumenänderung wird hierdurch die berechnete brechende Kraft der Mischungen, der Grösse des Volumens vor und nach der Mischung umgekehrt proportional, verändert.

Dass eine so einfache Beziehung bei den hier in Frage kommenden Dichteänderungen den wirklichen Verhältnissen nicht entspricht, ist eine durch die vorhergehenden Untersuchungen von neuem konstatierte Thatsache. Fraglich muss zunächst noch bleiben, ob es vielleicht möglich ist, dieser von der Mischungsformel geforderten Bedingung durch Einführung anderer, als der bisher geprüften Ausdrücke für das Brechungsvermögen K zu entsprechen.

b) Die Pulfrichsche Mischungsformel.

Sie lautet in derselben Schreibweise[1]):

$$K \cdot \frac{1 - a \cdot C}{1 - C} = v_1 K_1 + v_2 K_2,$$

[1]) Diese Zeitschr. 4, (5) 563. 1889.

worin a für alle Mischungen je zweier Substanzen eine Konstante bezeichnet.

Da $\frac{1}{1-C} = V$, kann man auch schreiben:

6) $$K = \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right) \frac{1}{1-a}.$$

Von der Mischungsformel 5) ist die vorstehende Gleichung nur durch den darin enthaltenen Faktor a verschieden. Es wird bei dieser Gleichung nicht mehr eine strenge Proportionalität zwischen Brechungsvermögen und Volumen vorausgesetzt, sondern durch Wahl der Konstante a die Möglichkeit geboten, die brechende Kraft bei den Mischungen verschiedener Substanzen in verschieden starkem Masse von der Volumenänderung abhängig zu machen. Da a auch $= 1$ sein kann, ist durch Formel 6) der Mischungsformel 5) eine Verallgemeinerung gegeben, eine Verbesserung derselben indessen nur teilweise erreicht, da die Konstante a, welche für sämtliche Mischungen zweier Substanzen ein festes Mass der Abhängigkeit der brechenden Kraft von den Dichteänderungen bilden soll, sich von Mischung zu Mischung mehr oder weniger verändert, wie im vorhergehenden (allerdings nur für den Fall, dass $K = \frac{n-1}{1}$) gezeigt wurde.

c) Die Ausdrücke für die brechende Kraft.

Die Anwendbarkeit der bisher zur Berechnung der spezifischen Refraktion gelöster Stoffe benutzten Mischungsformeln 5) und 6) hängt also davon ab, dass es gelingt, einen Ausdruck für die brechende Kraft K zu finden, bei dessen Einsetzung in die allgemeinere Gleichung 6) der Faktor a für alle Mischungen je zweier Substanzen zu einer Konstanten wird, die Gleichung:

6) $$K = \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right) \frac{1}{1-aC}$$

würde dann strenge Gültigkeit erhalten.

Gelänge es weiter K so zu definieren, dass a konstant $= 1$ würde, so erhielte die ältere Mischungsformel:

5) $$K = \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right) \frac{1}{1-C}$$

strenge Gültigkeit, und wäre es endlich möglich, a konstant $= 0$ zu machen, so erhielte die einfachste aller Mischungsgleichungen:

4) $$K = \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right)$$

strenge Gültigkeit. In diesem Falle würde zur Berechnung von K nicht einmal die Kenntnis der Dichte der Mischungen erforderlich sein.

Ein Urteil darüber, ob derartige Ausdrücke für K überhaupt existieren können, lässt sich dadurch gewinnen, dass man aus einer Anzahl von Mischungen je zweier Substanzen unter Zugrundelegung möglichst verschiedener Ausdrücke für K die Werte a der Formel 6) berechnet, es muss sich dann zeigen, ob diese Grösse für einen dieser Ausdrücke eine der soeben aufgezählten Bedingungen erfüllt, mithin, ob eine der drei angegebenen Mischungsformeln anwendbar ist.

In der folgenden Tabelle habe ich dies sowohl an den Mischungen von Äthylenbromid mit Propylalkohol, als auch an den Chlornatriumlösungen für die rote Wasserstofflinie durchgeführt unter Benutzung der sieben überschriebenen Ausdrücke für K, welche mit Ausnahme von K[1]$) = \frac{\log n}{1}$ und $K = \frac{n-1}{n^2}$ auf die beiden Typen: $\frac{n-1}{n+x}$ und $\frac{n^2-1}{n^2+x}$ zurückgeführt werden können. Wählt man zur Berechnung von a die Brechungsexponenten einer anderen Spektrallinie als H_α, so weichen die erhaltenen Werte stets etwas, doch nur wenig von den in Tabelle XV verzeichneten ab. — Die Chlornatriumlösungen habe ich, analog den Äthylenbromidmischungen, als Mischungen von Chlornatrium ($d_{18^0} =$ 2·167 $n_{18^0} = 1{\cdot}54101$) mit Wasser, nicht aber von konzentrierter Lösung mit Wasser aufgefasst, da, wie ich im folgenden noch zeigen werde, bei Mischungen letzterer Art besondere Erscheinungen zu Tage treten.

Tabelle XV. $a = \frac{K - \left[\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right]}{C \cdot K.}$

1) Äthylenbromid-Propylalkohol-Mischungen.

Äthylenbromid Prozent	$K = \frac{n^2-1}{1}$	$K = \frac{n-1}{1}$	$K = \frac{n^2-1}{n^2+2}$	$K = \frac{\log n}{1}$	$K = \frac{n-1}{n+1}$	$K = \frac{n-1}{n+0}$	$K = \frac{n^2-1}{n^2+0}$	$K = \frac{n-1}{n^2}$
10·01	+ 15·54	+ 7·09	+ 0·92	+ 1·02	+ 0·19	— 3·08	— 5·74	— 9·39
29·84	+ 12·62	+ 5·82	+ 0·81	+ 0·91	+ 0·19	— 2·44	— 4·58	— 7·59
49·95	+ 9·92	+ 4·59	+ 0·61	+ 0·73	+ 0·16	— 1·93	— 3·62	— 6·03
70·01	+ 7·32	+ 3·43	+ 0·46	+ 0·58	+ 0·15	— 1·39	— 2·66	— 4·49
80·09	+ 6·02	+ 2·87	+ 0·44	+ 0·55	+ 0·20	— 1·06	— 2·10	— 3·64
90·19	+ 4·42	+ 2·23	+ 0·50	+ 0·58	+ 0·33	— 0·57	— 1·33	— 2·46
Chlornatrium	2) Chlornatriumlösungen.							
5	+ 1·41	+ 1·37	+ 1·36	+ 1·30	+ 1·30	+ 1·21	+ 1·11	+ 0·96
15	+ 1·47	+ 1·43	+ 1·42	+ 1·36	+ 1·36	+ 1·27	+ 1·16	+ 1·01
25	+ 1·52	+ 1·49	+ 1·48	+ 1·42	+ 1·42	+ 1·32	+ 1·21	+ 1·05

[1]) Vorgeschlagen von R. Fabri und L. Farini, Bologna Mem. (4) **6**, 23—30.

In dieser Zusammenstellung fällt die starke Abhängigkeit des Wertes a von dem gewählten Ausdruck für die brechende Kraft auf. Es lässt sich sofort erkennen, dass bei den Äthylenbromid-Mischungen a annähernd $= 1$ wird für den Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2{\cdot}2}$, mithin bei Einsetzung desselben in die Mischungsformel 5) relativ gute Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter spezifischer Refraktion erhalten werden musste.

Da aber auch hier a noch etwa zwischen 0·7 und 1·4 für die verschiedenen Mischungen schwankt, liesse sich zweifellos eine noch bessere Übereinstimmung bei Benutzung des Ausdruckes $\frac{n - 1}{n + 0{\cdot}9}$ erzielen, für welchen a bei allen Mischungen annähernd $= 0$ würde, der mithin in die Mischungsformel 4) einzusetzen wäre.

Bei den Chlornatriumlösungen ergiebt sich, dass a bei Anwendung von $\frac{n - 1}{n^2}$ nahezu $= 1$ gemacht werden kann, es würde also mit diesem Ausdruck in Verbindung mit Mischungsformel 5) die beste Übereinstimmung zu erzielen sein.

Der im Teil I für Mischungen von bereits flüssig gedachtem Chlornatrium mit Wasser berechnete Wert $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 0{\cdot}72}$ kann mit diesem, für Mischungen von festem Chlornatrium mit Wasser gefundenen naturgemäss nicht übereinstimmen.

Es darf hiernach nicht in Zweifel gezogen werden, dass es stets eine Mischungsformel geben wird, welche gestattet, die spezifische Refraktion aller Mischungen zweier Substanzen mit grosser Annäherung zu berechnen, andererseits aber dürfte es sehr schwer, vielleicht unmöglich sein, einen Ausdruck für die brechende Kraft zu finden, welcher die Grösse a für sämtliche Mischungen zweier Substanzen entweder genau $= 0$, oder $= 1$, oder $=$ Konstante werden lässt, d. h. bei dessen Einführung eine der drei Mischungsformeln strenge Gültigkeit erhielte. Gelänge es selbst, für die Mischungen zweier Substanzen einen solchen Ausdruck zu finden, so würde derselbe doch, wie Tabelle XV zeigt, auf die Mischungen anderer Substanzen nicht anwendbar sein, mithin wiederum keine allgemeine Gültigkeit beanspruchen können.

Sind demnach alle Versuche, durch Einführung eines neuen Ausdruckes für K die Grösse a zu einer Konstanten für sämtliche Mischungen je zweier Substanzen zu machen, als aussichtslos zu bezeichnen, so bleibt nur noch die Annahme übrig, dass a in der That keine Konstante ist, son-

dern in einer noch unbekannten Beziehung zu den gemischten Volumenteilen steht. Ist diese Beziehung eine allgemeine und gesetzmässige, so kann Formel 6) durch eine dieser Gesetzmässigkeit entsprechende Definition von a zu einer streng gültigen gemacht werden.

Die Frage nach dem in der neuen Formel für das Brechungsvermögen K zu benutzenden Ausdruck erledigt sich auf folgende Weise: Da a nur die durch Volumenänderung beim Vermischen hervorgebrachte Änderung des Brechungsvermögens bestimmt, so muss die gewählte Formel gestatten, auch ohne Kenntnis von a das Brechungsvermögen der Mischungen zweier Substanzen richtig zu berechnen, wenn sich dieselben ohne jede Änderung des Volumens und des Brechungsvermögens miteinander vermischen. Da in diesem Falle $C = 0$, so sind auch die Formeln 5) und 6) gleichbedeutend mit Formel 4), es bleibt also nur der Ausdruck für K so zu bestimmen, dass diese Formel in dem angenommenen Falle richtige Resultate liefert.

Tabelle XVI.

Brechungsvermögen von Mischungen zweier Flüssigkeiten, welche bei der Vermischung keine Veränderung erleiden.

K	$v_1 = 1$ $v_2 = 0$ $n = 1{\cdot}3$	$v_1 = 0.8$ $v_2 = 0.2$ $n = 1{\cdot}4$	$v_1 = 0.6$ $v_2 = 0.4$ $n = 1{\cdot}5$	$v_1 = 0.4$ $v_2 = 0.6$ $n = 1{\cdot}6$	$v_1 = 0.2$ $v_2 = 0.8$ $n = 1{\cdot}7$	$v_1 = 0$ $v_2 = 1$ $n = 1{\cdot}8$
$\frac{n^2-1}{1}$	0·69	0·96	1·25	1·56	1·89	2·24
$v_1 \frac{n_1^2-1}{1} + v_2 \frac{n_2^2-1}{1}$	0·69	1·00	1·31	1·62	1·93	2·24
Differenz	0	— 0·04	— 0·06	— 0·06	— 0·04	0
$\frac{n-1}{1}$	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8
$v_1 \frac{n_1-1}{1} + v_2 \frac{n_2-1}{1}$	0·3	0·4	0·5	0·6	0·7	0·8
Differenz	0	0	0	0	0	0
$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	0·18699	0·24242	0·29412	0·34210	0·38650	0·42748
$v_1 \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + v_2 \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}$	0·18699	0·23509	0·28319	0·33128	0·37938	0·42748
Differenz	0	+ 0·00733	+ 0·01093	+ 0·01082	+ 0·00712	0
$\frac{n-1}{n+1}$	0·13043	0·16667	0·20000	0·23077	0·25926	0·28571
$v_1 \frac{n_1-1}{n_1+1} + v_2 \frac{n_2-1}{n_2+1}$	0·13043	0·16149	0·19254	0·22360	0·25465	0·28571
Differenz	0	+ 0·00518	+ 0·00746	+ 0·00717	+ 0·00461	0
$\frac{n-1}{n}$	0·23077	0·28571	0·33333	0·37500	0·41176	0·44444
$v_1 \frac{n_1-1}{n_1} + v_2 \frac{n_2-1}{n_2}$	0·23077	0·27350	0·31624	0·35897	0·40171	0·44444
Differenz		+ 0·01221	+ 0·01709	+ 0·01603	+ 0·01005	0

Ein Zahlenbeispiel lässt leicht übersehen, dass von den vielen Ausdrücken für K nur ein einziger in Frage kommt.

Aus zwei Flüssigkeiten 1 und 2, deren Brechungsexponenten zu 1·3 und 1·8 angenommen sein mögen, sollen, von $^1/_5$ zu $^1/_5$ Volumen fortschreitend, vier Mischungen hergestellt sein. Die Brechungsexponenten der letzteren müssen dann genau 1·4, 1·5, 1·6, 1·7 betragen. Die brechende Kraft beider Flüssigkeiten und ihrer Mischungen habe ich unter Annahme von fünf verschiedenen Ausdrücken für K derart berechnet, dass ich sie einerseits mit Hilfe dieser Ausdrücke aus den bekannten Brechungsexponenten herleitete (Werte K in Tab. XVI, S. 365), andererseits zuerst mit Hilfe der entsprechenden Ausdrücke die brechende Kraft der beiden zu mischenden Flüssigkeiten feststellte und dann aus diesen nach der Mischungsformel 4), welche in unserem Falle unbestrittene Gültigkeit besitzt, die brechende Kraft der Mischungen berechnete (Werte $v_1 K_1 + v_2 K_2$ der Tab. XVI). In beiden Fällen musste das gleiche Resultat erhalten werden.

Die Differenzen zeigen, dass nur bei Anwendung des Ausdruckes $\frac{n-1}{1} = K$ Übereinstimmung zwischen beiden Reihen obwaltet, während bei dem vorhergehenden und den nachfolgenden Ausdrücken die relative Grösse der Differenz stetig zunimmt. Gerade in diesem einfachsten Falle von Mischung ohne Dichteänderung ist es nur bei Anwendung jenes Ausdruckes möglich, die brechende Kraft, resp. spezifische Refraktion, einer Mischung richtig zu berechnen! Alle anderen Ausdrücke setzen schon von vornherein abnormale Änderungen der Brechungsexponenten voraus, die zwar bei einigen Flüssigkeitsmischungen gleichzeitig mit Dichteänderungen auftreten können, jedoch höchst selten oder niemals gerade in der verlangten Weise auftreten werden.

Die in Tab. XVI gegebenen Differenzen sind ferner gleichbedeutend mit dem Zähler: $K - \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right)$ der in Tab. XV zusammengestellten Werte a:

$$a = \frac{K - \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right)}{C \cdot K}$$

für den Fall, dass keine Volumenänderung eintritt, also dass $C = 0$. Ist nun für K irgend ein Ausdruck ausser $K = \frac{n-1}{1}$ gewählt, so wird schon im Falle, dass keine Volumenänderung eintritt, der Zähler (nach Tab. XVI) einen merklichen positiven oder negativen Wert haben, mit-

hin $a = \pm \infty$ werden, und auch, wenn nur kleine Änderungen des Volumens (C) und der brechenden Kraft (K) eintreten, wird a noch sehr namhafte positive oder negative Werte aufweisen, ohne im geringsten die gesuchte Beziehung: $\frac{\text{Änderung der brechenden Kraft}}{\text{Änderung des Volumens}}$ im Verhältnis zur gesamten brechenden Kraft, darzustellen, (Beispiel des Äthylenbromids, Tab. XV) eine Beziehung, bei der negative Vorzeichen von vornherein ausgeschlossen sind. Nur wenn C und die damit verbundene Änderung von K gross genug sind, um den ursprünglichen Wert des Zählers verschwinden zu machen, kann, trotz Benutzung verschiedener Ausdrücke für K, ein annähernd sich gleichbleibender und annähernd richtiger Wert für a gefunden werden (Beispiel des Chlornatriums, Tab. XV).

Für weitere Untersuchungen brauchbar sind also allein die unter $K = \frac{n-1}{1}$ in Tab. XV aufgeführten Werte a.

7. Aufstellung einer neuen Mischungsformel.

Nach den vorhergehenden Ausführungen hängt die allgemeine Brauchbarkeit der Mischungsformel 6) nach Einsetzung von $K = \frac{n-1}{1}$ nur noch davon ab, dass es gelingt, den im voraus unbekannten Wert a für sämtliche Mischungen zweier Substanzen in allgemeiner Weise aus den gemischten Volumenteilen und den bekannten Volumenänderungen herzuleiten.

Von der Überzeugung ausgehend, dass die Volumenänderung selbst nur hervorgebracht sein könne: 1. durch eine Dilatation infolge der Entfernung und somit schwächeren Anziehung gleichartiger Flüssigkeitsteilchen; 2. durch eine Kontraktion infolge der Nebeneinanderlagerung und gegenseitigen Anziehung ungleichartiger Flüssigkeitsteilchen; versuchte ich dieselbe unter Annahme gewisser Bedingungen für die Wirkungsweise jener Anziehungskräfte als eine Funktion der letzteren und der gemischten Volumenteile darzustellen. Dadurch, dass ich den verschiedenen Ursachen der Volumenänderung einen verschiedenen Einfluss auf das Brechungsvermögen beilegte, musste es möglich sein, die von Mischung zu Mischung wechselnde Beziehung zwischen Volumen und Brechungsvermögen in einen der Rechnung zugänglichen Zusammenhang zu bringen.

Durch diese theoretischen Betrachtungen gelang es mir indessen nicht nach der gewünschten Richtung hin Aufklärung zu erhalten. Als

Tabelle XVII.

$a = \alpha + \beta p$ (berechnet als lineare Funktion des Prozentgehaltes).

1) Äthylenbromid-Propylalkohol-Mischungen.

Äthylenbromid Prozent	*Li* $a = 7.55 - 0.0590\,p$			*Hα* $a = 7.57 - 0.0591\,p$			*Na* $a = 7.68 - 0.0601\,p$			*Tl* $a = 7.88 - 0.0620\,p$			*Hβ* $a = 8.12 - 0.0641\,p$			*Hγ* $a = 8.47 - 0.0672\,p$		
	Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.
10·01	6·96	7·11	— 0·15	6·98	7·09	— 0·11	7·08	7·08	0·00	7·26	7·26	0·00	7·48	7·61	— 0·13	7·80	7·75	+ 0·05
20·95	6·31	6·36	— 0·05	6·33	6·26	+ 0·07	6·42	6·46	— 0·04	6·58	6·60	— 0·02	6·78	6·72	+ 0·06	7·06	7·05	+ 0·01
29·84	5·79	5·78	+ 0·01	5·81	5·82	— 0·01	5·89	5·87	+ 0·02	6·03	6·08	— 0·05	6·21	6·19	+ 0·02	6·47	6·58	— 0·11
40·73	5·15	5·08	+ 0·07	5·16	5·19	— 0·03	5·23	5·20	+ 0·03	5·35	5·33	+ 0·02	5·51	5·54	— 0·03	5·73	5·76	— 0·03
49·95	4·60	4·60	0	4·62	4·59	+ 0·03	4·68	4·70	— 0·02	4·78	4·80	— 0·02	4·92	4·90	+ 0·02	5·11	5·10	+ 0·01
60·09	4·00	3·90	+ 0·10	4·02	3·96	+ 0·06	4·06	3·98	+ 0·08	4·15	4·05	+ 0·10	4·27	4·19	+ 0·08	4·43	4·34	+ 0·09
70·01	3·42	3·44	— 0·02	3·43	3·43	0	3·47	3·49	— 0·02	3·54	3·56	— 0·02	3·63	3·63	0	3·76	3·76	0
80·09	2·83	2·87	— 0·04	2·84	2·87	— 0·03	2·87	2·93	— 0·06	2·92	2·96	— 0·04	2·99	3·00	— 0·01	3·09	3·14	— 0·05
90·19	2·23	2·20	+ 0·03	2·24	2·23	+ 0·01	2·26	2·24	+ 0·02	2·29	2·28	+ 0·01	2·34	2·34	0	2·41	2·38	+ 0·03

2) Chlornatriumlösungen.

Chlornatrium Prozent		*Hα* $a = 1.342 + 0.00592\,p$					*Hβ* $a = 1.368 + 0.00615\,p$			*Hγ* $a = 1.383 + 0.00657\,p$		
		Rechn.	Beob.	R. — B.			Rechn.	Beob.	R. — B.	Rechn.	Beob.	R. — B.
0·3		1·34	1·29	+ 0·05			1·37	1·33	+ 0·04	1·38	1·37	+ 0·01
0·5		1·35	1·39	— 0·04			1·37	1·39	— 0·02	1·39	1·45	— 0·06
1		1·348	1·355	— 0·007			1·374	1·383	— 0·009	1·390	1·390	0
5		1·372	1·373	— 0·001			1·399	1·400	— 0·001	1·416	1·415	+ 0·001
10		1·401	1·399	+ 0·002			1·429	1·428	+ 0·001	1·449	1·450	— 0·001
15		1·431	1·432	— 0·001			1·460	1·460	0	1·481	4·481	0
20		1·460	1·461	— 0·001			1·491	1·491	0	1·514	1·515	— 0·001
25		1·490	1·489	+ 0·001			1·522	1·522	0	1·547	1·546	+ 0·001

einziges verwendbares Resultat blieb das unerwartete Ergebnis zurück, dass die gesuchte Beziehung zwischen Änderung des Brechungsvermögens und Änderung der Dichte sich genau proportional den gemischten Gewichtsmengen, d. h. dem Prozentgehalt, ändert. Durch die Gleichung: $a = \alpha + \beta p$, worin α und β Konstanten sind, ist diese Beziehung dargestellt.

Der Beweis hierfür ist in Tab. XVII erbracht, in welcher die aus den Beobachtungen abgeleiteten Werte a der Tab. XIII:

$$a = \frac{n - N}{n - 1} \cdot \frac{1}{C}$$

für alle Spektrallinien mit den, nach den überstehenden Formeln aus dem Prozentgehalt p berechneten Werten verglichen worden sind (s. Seite 349).

Berücksichtigt man, dass a bei geringem Prozentgehalt infolge der sehr kleinen Abweichungen der Dichte und des Brechungsvermögens von den normalen Werten stark von Beobachtungsfehlern beeinflusst wird, und dass ein Fehler in der Dichtebestimmung einer Mischung jedesmal die ganze Horizontalreihe beeinflussen muss, so bleibt nirgends eine systematische Abweichung bemerkbar.

8. Benutzung der gefundenen Gesetzmässigkeit zur Berechnung der Brechungsexponenten von Mischungen.

Wird in der Mischungsformel 6) a durch $\alpha + \beta p$ ersetzt, so erhält dieselbe folgende Form:

$$K = \left(\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2\right) \frac{1}{1 - C(\alpha + \beta p)} \tag{7}$$

durch Einführung von: $K = n - 1$

und wie in Tab. XIII $\frac{v_1}{V} K_1 + \frac{v_2}{V} K_2 = N - 1$

entsteht: $$n - 1 = \frac{N - 1}{1 - C \cdot (\alpha + \beta p)}.$$

Ausser den durch die Beobachtung direkt zu bestimmenden Grössen N und C enthält die rechte Seite dieser Gleichung noch zwei Unbekannte α und β, zu deren Bestimmung es unumgänglich notwendig ist, ausser den Brechungsexponenten der reinen Flüssigkeiten und den

Dichten der Mischungen auch noch die Brechungsexponenten zweier Mischungen zu kennen. Dies vorausgesetzt, gilt:

Für die erste Mischung: $\alpha + \beta p_1 = \dfrac{n_1 - N}{C_1\,(n_1 - 1)} = a_1$.

Für die zweite Mischung: $\alpha + \beta p_2 = \dfrac{n_2 - N}{C_2\,(n_2 - 1)} = a_2$,

mithin:

$$\alpha = \frac{a_1 p_2 - a_2 p_1}{p_2 - p_1}$$

$$\beta = \frac{a_1 - \alpha}{p_1}.$$

Mit Hilfe der so gewonnenen Konstanten können die Brechungsexponenten jeder beliebigen Mischung beider in Frage kommenden Substanzen mit vollster Genauigkeit berechnet werden, sofern nicht bei den beiden zur Bestimmung von α und β benutzten Mischungen merkliche Beobachtungsfehler vorgekommen sind. Die Berechnung der Brechungsexponenten wird von letzteren um so unabhängiger sein, je mehr Mischungen zu der Herleitung beider Konstanten herangezogen werden. Bei der Zuverlässigkeit des vorliegenden Beobachtungsmateriales habe ich indessen auf diese Verbesserung verzichtet und die Konstanten nur mit Hilfe je zweier Mischungen bestimmt. Tabelle XVIII enthält die Differenzen der nach Formel 7) berechneten Brechungsexponenten gegen die beobachteten. Über jeder Vertikalreihe ist der Prozentgehalt der zur Berechnung von α und β benutzten zwei Mischungen oder Lösungen, sowie diese beiden Konstanten selbst angegeben.

Tabelle XVIII.

1) Äthylenbromid-Mischungen.

n berechnet nach Formel 7), — n beobachtet.

Prozentgehalt	*Li* 30% und 70% $\alpha = 7.52$ $\beta = -0.0582$	*Hα* 30% und 90% $\alpha = 7.60$ $\beta = -0.0596$	*Na* 20% und 70% $\alpha = 7.73$ $\beta = -0.0605$	*Tl* 20% und 90% $\alpha = 7.91$ $\beta = -0.0624$	*Hβ* 30% und 80% $\alpha = 8.08$ $\beta = -0.0635$	*Hγ* 40% und 90% $\alpha = 8.54$ $\beta = -0.0683$
10·0084	+ 0·00001	0·00000	0·00000	0·00000	+ 0·00001	0·00000
20·9516	+ 1	— 1	0	0	0	— 1
29·8351	0	0	— 1	0	0	+ 1
40·7320	— 2	+ 1	— 2	— 1	+ 1	0
49·9484	0	— 1	0	0	— 1	— 1
60·0940	— 6	— 3	— 6	— 6	— 4	— 5
70·0123	0	0	0	+ 2	0	0
80·0893	+ 1	+ 4	+ 4	+ 4	0	+ 6
90·1912	— 6	0	— 3	0	— 2	0

2) Chlornatriumlösungen.
n berechnet nach Formel 7), — n beobachtet.

Prozentgehalt		$H\alpha$ 5% und 25% $\alpha = 1.344$ $\beta = 0.0058$			$H\beta$ 15% und 25% $\alpha = 1.367$ $\beta = 0.0062$	$H\gamma$ 10% und 20% $\alpha = 1.385$ $\beta = 0.0065$
0·3		+ 0·00001			+ 0·00001	0·00000
0·5		0			0	— 2
1		0			0	0
5		0			0	+ 1
10		+ 2			+ 1	0
15		— 1			0	+ 1
20		— 1			0	0
25		0			0	+ 1

Auch hier ist von einer systematischen Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung nichts zu bemerken. Bei den beiden zur Feststellung von α und β benutzten Mischungen muss natürlich die Differenz: Rechnung — Beobachtung stets $= 0$ sein, dadurch wird auch bedingt, dass die Differenzen sich nicht gleichmässig auf + und — in jeder Vertikalreihe verteilen. Bei den Äthylenbromid-Mischungen rührt die besondere Tendenz einiger ganzer Horizontalreihen, Abweichungen nach einer bestimmten Richtung hin zu zeigen, von Beobachtungsfehlern bei der Dichtebestimmung der betreffenden Mischungen her. Bei den Chlornatriumlösungen lässt die Übereinstimmung mit der Beobachtung nichts zu wünschen übrig, obgleich hier sogar die Brechungsexponenten und Dichten des „festen" Salzes und des Wassers die Ausgangspunkte für die Berechnung sind. Ein Vergleich der Tabelle XVIII mit den Tabellen IX, X, XI und XIV zeigt die Überlegenheit der Methode auf das deutlichste.

Besonders zu erwähnen ist, dass die dargelegte Rechenmethode nur auf Mischungen reiner Stoffe, die als chemische Individuen anzusehen sind, anwendbar ist, nicht aber auf Mischungen von Substanzen, welche selbst wieder Gemische darstellen, weil in diesen bereits Spannungen herrschen, die durch den Zusatz fremder Stoffe ebenfalls verändert werden und so die Veranlassung zu komplizierteren Erscheinungen geben. Ein Beispiel, wie weit dieser Einfluss geht, liefert die Vermischung einer 70proz.-Lösung von Äthylenbromid (in Propylalkohol) mit Propylalkohol.

Tabelle XIX enthält unter P den Prozentgehalt der Mischungen (an 70 proz. Äthylenbromidlösung), dann $\pm C$, die Kontraktion oder Dilatation der Volumeneinheit, ferner $n - N$, die Differenz zwischen den beobachteten und den unter Annahme keiner Dichteänderung berechneten Brechungsexponenten, endlich den Quotienten $a = \alpha + \beta P$.

Tabelle XIX.

Mischungen einer 70prozentigen Äthylenbromidlösung mit Propylalkohol.

		$n - N$				
P	C	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$
100	0	0	0	0	0	0
85·8335	— 0·00008	— 0.00037	— 0·00035	— 0·00035	— 0·00040	— 0·00042
71·3423	— 0·00005	— 50	— 51	— 54	— 55	— 58
58·1783	— 0·00003	— 51	— 50	— 52	— 57	— 60
42·6141	— 0·00002	— 42	— 42	— 45	— 47	— 51
29·9256	0	— 30	— 31	— 32	— 32	— 35
14·2952	+ 0·00003	— 15	— 15	— 16	— 18	— 17
0	0	0	0	0	0	0

		$a = \frac{n - N}{n - 1} \cdot \frac{1}{C}$.				
P		$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$
85·8335		+ 10·5	+ 10·0	+ 10·0	+ 11·2	+ 11·6
71·3423		+ 23·6	+ 24·0	+ 25·2	+ 25·5	+ 26·6
58·1783		+ 41·1	+ 40·1	+ 41·4	+ 45·2	+ 46·8
42·6141		+ 51·8	+ 51·6	+ 55·0	+ 57·1	+ 61·4
29·9256		± ∞	± ∞	± ∞	± ∞	± ∞
14·2952		— 12·8	— 12·8	— 13·5	— 15·1	— 14·2

Bei der Herstellung einer Mischung von 29·9°/₀ Gehalt findet also gar keine Volumenänderung statt; trotzdem weichen die Brechungsexponenten dieser Mischung von den berechneten um mehr als 0·00030 ab. Höher prozentige Mischungen zeigen Dilatation, geringer prozentige Kontraktion, nichtsdestoweniger fallen bei der 14proz. Mischung die beobachteten Brechungsexponenten anstatt grösser um 0·00015 bis 0·00018 kleiner aus, als sie schon ohne Kontraktion sein müssten. Der Quotient a zeigt durch sein Überspringen von $+\infty$ auf $-\infty$ genugsam, dass von einem gesetzmässigen Zusammenhange zwischen ihm und dem Prozentgehalte, entsprechend $a = \alpha + \beta P$, keine Rede sein kann.

9. Berechnung der spezifischen Refraktion fester oder flüssiger Substanzen aus ihren Lösungen.

Diese Bestimmung kann mit Hilfe der neuen Rechenmethode selbstverständlich nur an Substanzen ausgeführt werden, deren Dichte in reinem Zustande bekannt ist, da sich nur dann die Kontraktion der Lösungen bestimmen lässt. Es kommen also namentlich die nicht regulär krystallisierenden und solche Substanzen in Betracht, deren Brechungsexponenten sich aus irgend einem Grunde an der Substanz selbst nicht messen lassen.

Man erhält dann die spezifische Refraktion $\frac{n_1 - 1}{d_1} = R_1$ der Substanz 1 auf folgende Weise:

Setzt man in Formel 7) wie früher:

$$v_1 = \frac{pd}{100 d_1} \qquad \frac{1}{V} = 1 - C \qquad \frac{K}{d} = R$$

$$v_2 = \frac{(100 - p) d}{100 d_2} \qquad \frac{K_1}{d_1} = R_1$$

$$\frac{K_2}{d_2} = R_2,$$

so lautet dieselbe:

$$R \cdot \left[\frac{1 - C \cdot (\alpha + \beta p)}{1 - C}\right] = R_1 \cdot \frac{p}{100} + R_2 \cdot \frac{100 - p}{100}$$

8) $$R_1 = R \cdot \left[\frac{1 - C \cdot (\alpha + \beta p)}{1 - C}\right] \frac{100}{p} - R_2 \cdot \frac{100 - p}{p}.$$

Bezeichnet man die bekannten Grössen:

$$\frac{R \cdot 100}{(1 - C) p} \text{ mit } q,$$

$$\frac{R \cdot 100}{(1 - C) \cdot p} - R_2 \frac{100 - p}{p} \text{ mit } s,$$

so nimmt Gleichung 8) die Form an:

$$R_1 + \alpha q C + \beta p q C = s.$$

In dieser Gleichung sind als Unbekannte $\alpha \beta$ und R_1 enthalten. Die zu ihrer Berechnung erforderlichen zwei weiteren Gleichungen ergeben sich aus zwei beliebigen anderen Mischungen derselben Substanzen:

$$R_1 + \alpha q' C' + \beta p' q' C' = s'$$
$$R_1 + \alpha q'' C'' + \beta p'' q'' C'' = s''$$

Die Auflösung der drei Gleichungen ergiebt:

$$\alpha = \frac{p q C (s' - s'') + p'' q'' C'' (s - s') - p' q' C' (s - s'')}{q q'' C C'' (p'' - p) - q q' C C' (p' - p) - q' q'' C' C'' (p'' - p')}$$

$$\beta = \frac{q' C' (s - s'') - q C (s' - s'') - q'' C'' (s - s')}{q q'' C C'' (p'' - p) - q q' C C' (p' - p) - q' q'' C' C'' (p'' - p')}$$

$$R_1 = \frac{s' q q'' C C'' (p'' - p) - s'' q q' C C' (p' - p) - s q' q'' C' C'' (p'' - p')}{q q'' C C'' (p'' - p) - q q' C C' (p' - p) - q' q'' C' C'' (p'' - p')}$$

oder:

$$\beta = \frac{s - s'' + \alpha (q'' C'' - q C)}{p q C - p'' q'' C''} \quad R_1 = s - q C (\alpha + \beta p).$$

Tabelle XX.

Spezifische Refraktion des Äthylenbromids $R_{100} = R\left[\frac{1 - C.(\alpha + \beta p)}{1 - C}\right]\frac{100}{p} - R_0 \frac{100 - p}{p}$.

	R_{100} berechnet aus den 20 - 50 - und 80 proz. Mischungen	$R_{100} = \frac{n_{100} - 1}{d_{100}}$ beobachtet	Rechnung — Beobachtung	R_{100} berechnet aus den 30 - 60 - und 90 proz. Mischungen	$R_{100} = \frac{n_{100} - 1}{d_{100}}$ beobachtet	Rechnung — Beobachtung
Li	0·2450	0·2453	— 0·0003	0·2452	0·2453	— 0·0001
Hα	0·2457	0·2457	0	0·2457	0·2457	0
Na	0·2473	0·2475	— 0·0002	0·2473	0·2475	— 0·0002
Tl	0·2495	0·2496	— 0·0001	0·2493	0·2496	— 0·0003
Hβ	0·2521	0·2522	— 0·0001	0·2520	0·2522	— 0·0002
Hγ	0·2558	0·2560	— 0·0002	0·2557	0·2560	— 0·0003

	Spezifische Refraktion des Chlornatriums nach derselben Formel 8) berechnet			Spezifische Refraktion des Chlornatriums nach den älteren Mischungsformeln berechnet					
	R_{100} berechnet aus den 5- 15- 25 prozentigen Lösungen	$R_{100} = \frac{n_{100} - 1}{d_{100}}$ beobachtet	Rechnung — Beobachtung	n = Formel Mittel aus der 5- 15- 25 proz. Lösung	$R_{100} = \frac{n_{100} - 1}{d_{100}}$ beobachtet	Rechnung — Beobachtung	n^2 = Formel Mittel aus der 5- 15- 25 proz. Lösung	$R_{100} = \frac{n^2_{100} - 1}{(n^2_{100} + 2) d}$ beobachtet	Rechnung — Beobachtung
Hα	0·2503	0·2497	+ 0·0006	0·2689	0·2497	+ 0·0192	0·1565	0·1450	+ 0·0115
Hβ	0·2595	0·2556	+ 0·0039	0·2765	0·2556	+ 0·0209	0·1603	0·1478	+ 0·0125
Hγ	0·2544	0·2590	— 0·0046	0·2811	0·2590	+ 0·0221	0·1626	0·1495	+ 0·0131

Wenn das zu Grunde gelegte Gesetz zwischen der Änderung des Brechungsvermögens und der Dichte der Mischungen richtig ist, so dürfen auch hier die gefundenen Werte R_1, gleichgültig aus welchen Mischungen sie berechnet werden, keine grösseren Abweichungen von dem direkt bestimmten Werte aufweisen, als sich durch Beobachtungsfehler erklären lässt.

Leider ist der Einfluss der letzteren auf das Resultat gerade hier ein sehr starker, was daraus zu ersehen ist, dass jedes Glied der Grössen α, β und R_1 als Faktor die Kontraktion C enthält, so dass, wenn diese selbst sehr klein ist, ein Fehler in der Bestimmung derselben das Resultat stark verändern muss.

Tabelle XX giebt die nach Formel 8) aus je drei Lösungen berechneten Werte für die spezifische Refraktion R_{100} des Äthylenbromids und R_{100} des festen Chlornatriums, verglichen mit den aus beiden Substanzen in reinem Zustande abgeleiteten Werten.

Die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung betragen beim Äthylenbromid zwischen 0 und $-\frac{12}{10000}$, beim Chlornatrium zwischen $+\frac{15}{1000}$ und $-\frac{18}{1000}$ des an den reinen Substanzen beobachteten Wertes. Vergleicht man diese Resultate mit den, nach den älteren Mischungsformeln erhaltenen (Tab. II und III für Äthylenbromid, Tab. XX für Chlornatrium) so bleiben auf Seiten der neueren Formel nicht nur die kleineren Abweichungen, sondern dieselben zeigen auch, weder in Bezug auf die verschiedenen Spektrallinien, noch auf die beiden Gruppen der zur Berechnung benutzten Mischungen irgend welche Regelmässigkeit, so dass sie lediglich Beobachtungsfehlern zuzuschreiben sind. Letzteres folgt ausserdem daraus, dass die grösste verzeichnete Abweichung von $-0{,}0046$ bei der berechneten, spezifischen Refraktion des Chlornatriums, richtige Dichtebestimmung vorausgesetzt, durch einen Beobachtungsfehler von nur 0,000012 bei einem der benutzten Brechungsexponenten veranlasst sein kann. Wendet man statt der benutzten drei Lösungen andere mit schwächerem Salzgehalte, oder überhaupt solche, die näher bei einander liegen, zur Berechnung an, so werden die Abweichungen noch grösser, liegen aber regellos bald nach plus, bald nach minus.

Die Verwendbarkeit der Methode beruht mithin entweder auf der Ausführung der allergenauesten Messungen, oder auf der Möglichkeit, die Konstanten α und β noch auf andere Weise, als die beschriebene, etwa durch eine besondere Beziehung zwischen den chemischen oder den

physikalischen Eigenschaften der zu mischenden Substanzen festzustellen. Es ist mir bisher noch nicht gelungen, eine solche aufzufinden, indessen will ich den Nachweis führen, dass durch eine sichere Vorherbestimmung der Konstanten α und β das Problem der Bestimmung der spezifischen Refraktion fester und flüssiger Substanzen aus ihren Lösungen endgültig zu lösen ist.

In der folgenden Tabelle habe ich mit Hilfe der als bekannt angenommenen Konstanten α und β (siehe Tab. XVII) die spezifische Refraktion des Äthylenbromids und des festen Chlornatriums nach Formel 8) berechnet.

Tabelle XXI.

$$R_{100} = R.\frac{100}{p}\left[\frac{1 - C.(\alpha + \beta p)}{1 - C}\right] - R_0 \frac{100 - p}{p}.$$

(α und β aus Tabelle XVII entnommen.)

1) Äthylenbromid-Mischungen.

Prozentgehalt	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$
10	0·24529	0·24564	0·24756	0·24962	0·25210	0·25609
20	0·24535	0·24575	0·24752	0·24960	0·25221	0·25607
30	0·24539	0·24570	0·24756	2·24958	0·25218	0·25599
40	0·24542	0·24569	0·24757	0·24963	0·25215	0·25605
50	0·24538	0·24573	0·24754	0·24961	0·25220	0·25607
60	0·24546	0·24575	0·24761	0·24970	0·25224	0·25613
70	0·24537	0·24570	0·24753	0·24960	0·25218	0·25606
80	0·24536	0·24568	0·24751	0·24958	0·25216	0·25603
90	0·24540	0·24571	0·24756	0·24962	0·25218	0·25608
R_1 beobachtet	0·24538	0·24570	2·24755	0·24962	0.25218	0·25606

2) Chlornatriumlösungen.

Prozentgehalt	$H\alpha$	$H\beta$	$H\gamma$
0·3	0·248	0·255	0·259
0·5	0·252	0·256	0·263
3	0·2502	0·2557	0·2594
5	0·24983	0·25559	0·25896
10	0·24959	0·25545	0·25897
15	0·24969	0·25557	0·25895
20	0·24972	0·25558	0·25901
25	0·24962	0·25558	0·25893
R_1 beobachtet	0·24966	0·25554	0·25896

Schon aus Lösungen mit weniger als 1% Gehalt an Chlornatrium lässt sich die spezifische Refraktion desselben fast auf drei Dezimalstellen genau berechnen, während Lösungen mit mehr als 10% Gehalt für beide in Frage kommenden Substanzen die spezifische Refraktion

bis auf wenige Einheiten der fünften Dezimalstelle sicher zu bestimmen gestatten. Alle vorkommenden Abweichungen verteilen sich ohne Regel nach + und — und liegen nachweislich innerhalb der von Beobachtungsfehlern bedingten engen Grenzen.

Berücksichtigt man, dass es sich im ersten Falle um die Lösung eines Salzes in Wasser handelt, welche unter starker Kontraktion vor sich geht, im anderen Falle um die Mischung zweier organischer Flüssigkeiten, mit schwacher Dilatation, so gewinnt die Annahme, dass α und β bei allen Lösungs- resp. Mischungs-Vorgängen Konstanten sind und dass die in Formel 7) resp. 8) ausgesprochene Beziehung eine ganz allgemeine und streng gültige ist, bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Leider ist das bis jetzt in der Litteratur vorhandene Beobachtungsmaterial durchweg nicht genau genug, um auch an Mischungen anderer Substanzen die Richtigkeit obiger Behauptung nachweisen zu können, doch habe ich bisher auch kein Beispiel gefunden, aus dem sich, bei Berücksichtigung der gemachten Beobachtungsfehler, ein Widerspruch gegen dieselbe herleiten liesse.

Berlin, Laboratorium des Herrn Prof. Landolt.

Referate.

72. Über die Art, in welcher sich die Umwandlungstemperatur des Salpeters durch Zusatz von Nitraten ändert und über den Zusammenhang solcher Änderungen mit der Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen von M. Bellati und S. Lussana (Atti Ist. Venet. (7) **2**, 995—1023. 1891). Einige Gramm Salpeter wurden durch Schmelzen in die Gestalt eines dickwandigen, unten geschlossenen Röhrchens gebracht und nach dem Einsetzen eines Thermometers nebst einem Tropfen Quecksilber in die Höhlung in einem Bade von Xyloldampf erwärmt; die Temperatur stieg anfangs, fiel dann schnell auf ein Minimum, die Umwandlungstemperatur, um wieder langsam zu steigen. Die letztere wurde zu 127·76° bestimmt.

Wird dem Salpeter Thalliumnitrat zugefügt, so wird die Umwandlungstemperatur niedriger, und zwar anfangs proportional dem Zusatz, später langsamer.

Die Verf. betonen die Analogie dieser Umwandlung mit der Schmelzung oder Verdampfung und berechnen den Erniedrigungskoeffizienten nach der Formel von van't Hoff, welche Arrhenius später auf die Verdampfung angewendet hat. Die Umwandlungswärme ist aus früheren Versuchen von Bellati und Romanese bekannt. Die nach der Formel und unter der Voraussetzung, dass sich ein Doppelsalz $2\,TlNO^3 + KNO^3$ bilde, berechneten Erniedrigungen sind von gleicher Grössenordnung, wie die beobachteten, aber doch merklich kleiner.

Versuche mit Rubidium-, Lithium-, Cäsium- und Natriumnitrat gaben keine einfachen Resultate. Die Nitrate des Bleis, Baryums und Strontiums erhöhen die Umwandlungstemperatur; sowohl Erhöhung wie Erniedrigung giebt Silbernitrat. Eine klare Übersicht der auftretenden Erscheinungen ist zur Zeit noch nicht zu geben. *W. O.*

---

73. Zusatz zur Mitteilung über den Durchgang des Wasserstoffs durch das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur von Bellati und Lussana (Atti R. Ist. Veneto (7) **2**, 987—994. 1891). In Fortsetzung ihrer früheren Versuche (**7**, 229) haben die Verf. das Maximum des Druckes zu erreichen gesucht, welches elektrolytischer Wasserstoff beim Durchdringen des Eisens hervorbringen kann. Mit einem Strome von 0·073 Amp. wurde in 48 Tagen ein Druck von 19·8 Atm. erreicht, ohne dass das Maximum eingetreten wäre. Weiter zu gehen, gestattete das Manometer nicht.

Ferner wurde der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit des Durchganges untersucht, doch konnten keine ganz sicheren Ergebnisse erhalten werden. Ein erheblicher Einfluss der Temperatur scheint ausgeschlossen zu sein. *W. O.*

---

74. Über die Phosphite und die Pyrophosphite von L. Amat (A. ch. ph. (6) **24**, 289—373. 1891). Der Verf. beschreibt eine grosse Anzahl von Salzen der phosphorigen Säure. Aus den sauren Salzen hat er durch vorsichtiges Entwässern Pyrophosphite erhalten, deren Reaktionen andere sind, als die der sauren Phosphite, und die sich leicht in letztere verwandeln. Folgende Daten sind von physikalisch-chemischem Interesse.

Die Lösungswärme des Mononatriumphosphits beträgt für das Salz $(NaH^2PO^3)^2 + 5H^2O - 106K$, für das wasserfreie Salz $NaH^2PO^3 + 7{\cdot}5\,K$. Die Lösungswärme des Dinatriumphosphits $Na^2HPO^3 + 5H^2O$ ist $-46\,K$, des wasserfreien Salzes $+92\,K$.

Erhitzt man das Salz NaH^2PO^3 auf 150°, so geht es in $Na^2H^2P^2O^5$, das Pyrophosphit, über. Während das erstere Salz für Methylorange neutral und für Phenolphtalein sauer ist, ist das letztere für beide neutral. Dabei ändert sich gleichzeitig die Molekulargrösse, denn die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist 36 für das saure Phosphit, 49 für das Pyrophosphit.

Die Umwandlung des Pyrophosphits in das saure Salz lässt sich durch Titrieren mit Phenolphtaleïn verfolgen. Die Reaktion ist erster Ordnung, wie das bei dem grossen Überschuss an Wasser zu erwarten ist; der Verf. zeigt, dass der Geschwindigkeitskoeffizient sehr nahe unabhängig von dem Zersetzungsgrade ist.

Verschieden verdünnte Lösungen geben um so kleinere Koeffizienten, je verdünnter sie sind, doch sind die Koeffizienten nicht der Konzentration proportional, sondern nehmen langsamer ab. Der Zusammenhang ist wie folgt gefunden worden:

Verdünnung	2	4	8	16	32	64
Koeffizient	0·171	0·111	0·071	0·052	0·036	0·024

Die Verhältniszahlen der aufeinander folgenden Koeffizienten berechne ich zu 1·54, 1·56, 1·52, 1·44, 1·50, während die Verdünnungen wie 1 : 2 zunehmen. Die Koeffizienten sind daher annähernd proportional den Quadratwurzeln aus den Konzentrationen, nehmen jedoch etwas schneller ab, als diese.

Saures Natriumphosphit beschleunigt die Reaktion, neutrales verlangsamt sie dagegen in hohem Grade. Säuren beschleunigen sehr bedeutend, jedoch ist dann die Reaktionsgleichung erster Ordnung nicht erfüllt, sondern der Koeffizient nimmt ab. Der Einfluss der Säuren findet, was der Verf. nicht bemerkt, resp. nicht erwähnt hat, nach Massgabe der Affinitätskoeffizienten statt. Auch Alkalien wirken umwandelnd und die Reaktion folgt, wie zu erwarten war, ziemlich genau der Gleichung für Vorgänge zweiter Ordnung.

Die Neutralisationswärme der pyrophosphorigen Säure ist 286 *K*, also 143 *K* für jedes Äquivalent. Die Umwandlung derselben in 2 Mol. phosphorige Säure entwickelt 49 *K*. *W. O.*

---

75. Über die Natur der Lösung von A. Wanklyn, W. Johnstone und W. J. Cooper (Phil. Mag. (5) **32**, 473—477. 1891). „Der verehrungswürdige Dalton machte um 1840 die grosse Entdeckung, dass Kontraktion eintritt, wenn Salze sich in Wasser auflösen ..... Indem wir die Untersuchung aufnehmen, wo Dalton sie hatte liegen lassen, finden wir, dass in der Mehrzahl der Fälle thatsächlich eine erhebliche Kontraktion stattfindet."

Von den drei Verfassern scheint kein einziger Kenntnis zu haben, dass die Frage zwischen dem Augenblicke, wo Dalton sie liegen liess, und dem, wo sie sie aufnahmen, ausführliche und vielfältige Bearbeitung erfahren hat, wie denn keines ihrer Ergebnisse neu ist. Auch ist es in der That nicht, wie die Verf. am Schluss bemerken, ihnen vorbehalten gewesen, ein halbes Jahrhundert nach Daltons Versuchen zu bemerken, dass bei der Auflösung des Zuckers das Volum (annähernd) unverändert bleibt, sondern diese Beziehung ist lange bekannt. Endlich ist es wohl der geringen Verbreitung des metrischen Systems in England zuzu-

schreiben, dass auf S. 474 fünfmal hintereinander das Volum von einem Liter gleich 100 cbcm gesetzt wird, ohne dass die Redaktion des Philos. Mag. dagegen Einspruch erhoben hat. *W. O.*

76. **Der Einfluss der Temperatur auf die Farbe der Farbstoffe** von E. L. Nichols und B. W. Snow (Phil. Mag. (5) **32**, 401—424. 1891). Es ist bekannt, dass viele Stoffe ihre Farbe mit der Temperatur verändern. Die Verf. haben die zu untersuchenden Stoffe auf einem Platinstreifen befestigt, diesen durch einen elektrischen Strom erhitzt und aus seiner Verlängerung auf die Temperatur geschlossen. Die Farbe wurde spektroskopisch zerlegt und mit einem Normalspektrum verglichen; durch zwei Nicolsche Prismen wurde letzteres so lange verdunkelt, bis es in dem beobachteten Gebiet gleiche Intensität mit dem untersuchten hatte.

Es wurde Schwefel, Molybdänsäure, Bleioxyd, Quecksilberjodid, Mennige, Zinnober, Quecksilberoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. untersucht. Es ergab sich folgendes:

1. Kein Farbstoff reflektiert ein ideales Weiss.

2. Das von der Oberflächenreflexion herrührende Licht ist 2 bis 10 Prozent von dem gesamten reflektierten Licht.

3. Durch Erhitzen nimmt die Intensität des reflektierten Lichtes ab, und zwar, wie schon Ackroyd fand, in der Regel am meisten im Gebiet der grösseren Brechbarkeit, wodurch die Tendenz der Verfärbung nach Rot, welche die meisten Stoffe zeigen, bedingt wird. *W. O.*

77. **Beitrag zur Elektrolyse der Zinksalze** von G. Nahnsen (Berg- und hüttenmännische Zeitung 1891, 393—397). Nach Kiliani ist bei der elektrolytischen Ausscheidung des Zinks die Stromdichte von Einfluss darauf, ob man festes oder schwammiges Metall erhält. Der Verf. stellt fest, dass primär neben dem Zink abgeschiedener Wasserstoff (aus angesäuerter Lösung) das Zink nicht schwammig macht; die Erscheinung rührt also von der Wirkung des Zinks auf das Lösungswasser her. Ferner wird der Einfluss der Temperatur untersucht; es ergiebt sich, dass bei um so geringerer Stromdichte festes Zink erhalten wird, je niedriger die Temperatur ist: mit 10 Amp./qm bei 0° und mit etwa 200 Amp./qm bei 30°. Der Einfluss der Konzentration ist bei den ausschliesslich benutzten starken Lösungen nur gering. *W. O.*

78. **Über die Erstarrungspunkte dreifacher Legierungen von Gold, Kadmium und Zinn** von C. T. Heycock und F. H. Neville (Journ. Chem. Soc. 1891, 936—966). Die umfassenden Untersuchungen lassen ein sehr eigentümliches Verhalten der Schmelzpunkte erkennen. Wenn zu 100 Atomen Zinn nicht mehr als 3 Atome Gold und Kadmium gesetzt werden, so liegen die Schmelzpunkte zunächst in einer geraden, dann in einer etwas schwächer abfallenden flachen, etwas unregelmässigen Kurve. Ist aber mehr Gold von vornherein vorhanden, dann fallen erst die Schmelzpunkte wie früher ab, erheben sich wieder zu einem Maximum, fallen von neuem zu noch niedrigeren Werten ab, wo sie fast konstant bleiben. Ist Gold von vornherein im Überschuss über das eutektische Verhältnis vorhanden, so schaltet sich zwischen dem ersten regelmässig abfallenden Teil der Kurve und der Erhebung zum Maximum noch ein zweites annähernd konstantes Gebiet ein.

Es gelingt den Verf., durch eine angemessene Anwendung des Massenwirkungs-

gesetzes nachzuweisen, dass die Erscheinungen dadurch bedingt sind, dass eine krystallinische Verbindung *AuCd* existiert, welche in Zinn ziemlich schwer löslich ist, und deren Löslichkeit durch einen Überschuss eines ihrer Bestandteile weiter nach dem Gesetz der Massenwirkung herabgedrückt wird. Auf die Einzelheiten dieses Nachweises kann wegen des grossen Umfanges der Arbeit leider nicht eingegangen werden. *W. O.*

---

79. Über die Grenze der Verbrennung von Gemengen von Wasserstoff und Stickstoffoxydul von Cl. Montemartini (Rendic. Ac. Lincei **7**, 219—222. 1891). Der Verf. findet, dass auch in Gemenge von wenig Wasserstoff mit viel Stickstoffoxydul durch Palladiumschwarz eine praktisch vollständige Verbrennung des ersteren erzielt wird. *W. O.*

---

80. Bestimmung der Absorption einiger Gase in Wasser bei Temperaturen zwischen 0° und 100° von Chr. Bohr und I. Bock (Wied. Ann. **44**, 318—343. 1891). Es werden zunächst einige Apparate beschrieben, mittelst deren die Versuche ausgeführt wurden, sodann die Zahlenwerte in ausführlichen Tabellen. Die Versuche beziehen sich auf Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlendioxyd in Wasser; die Litteratur ist angegeben mit Ausnahme der Versuche von Timofejew (**6**, 141), deren Erwähnung nicht hätte unterlassen werden sollen. Als bemerkenswert soll hervorgehoben werden, dass nach den allerdings nicht sehr zahlreichen Versuchen mit Wasserstoff bei höherer Temperatur der Absorptionskoeffizient zwischen 60° und 100° zunimmt. Es wäre dies der erste Fall dieser Art, und würde darauf hindeuten, dass in diesem Gebiet die Absorptionswärme negativ sein müsste.

Die Zahlenwerte sind von 10° zu 10°:

	Sauerstoff	Stickstoff	Wasserstoff
0°	0·0496	0·0239	0·0203
10°	0·0390	0·0196	0·0190
20°	0·0317	0·0164	0·0177
30°	0·0266	0·0138	0·0163
40°	0·0233	0·0118	0·0152
50°	0·0207	0·0106	0·0146
60°	0·0189	0·0100	0·0144
70°	0·0179	—	0·0146
80°	0·0173	—	0·0149
90°	0·0169	—	0·0155
100°	0·0168	0·0100	0·0166

W. O.

---

81. Über die kritischen Temperaturen von Flüssigkeitsgemischen von G. C. Schmidt (L. A. **266**, 266—292. 1891). Es sollte die von Pawlewski aufgestellte Beziehung geprüft werden, nach welcher die kritische Temperatur eines Gemisches sich aus denen der Bestandteile nach der gewöhnlichen Mischungsregel bestimmen lässt. Zur Untersuchung gelangten Gemenge von Äther mit Methylalkohol, Benzol, Propylalkohol, Methylacetat, Tetrachlormethan, von Benzol mit Äthylamin und Diäthylamin, von Diäthylamin mit Äther und Isopentan. Die Ergebnisse stimmen alle annähernd mit der Formel von Pawlewski, indem Abweichungen bis 3·9° auftreten, welche in einzelnen Fällen positiv, in anderen negativ sind. Der Verf. ist deshalb geneigt, sie Versuchsfehlern zuzuschreiben, doch

scheint dem Ref. dies angesichts der Regelmässigkeit im Vorzeichen der Abweichungen bei Gemischen aus gleichen Bestandteilen in verschiedenen Verhältnissen nicht zulässig zu sein. *W. O.*

82. **Elektromotorische Kraft von Metallsalzen** von C. L. Speyers (Amer. Chem. Journ. **13,** 472—486. 1891). Es wurden die elektromotorischen Kräfte Quecksilber — Kupferamalgan (letzteres verhält sich wie reines Kupfer) in verschiedenen Elektrolyten und Gemengen solcher bei verschiedenen Verdünnungen (von 1 bis 512 l) gemessen. Es ergiebt sich, dass Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure ziemlich nahestehende Werte sind, Salzsäure giebt kleinere Werte, Gemenge mit Salzsäure den Wert der letzteren. Kupfersalze geben kleinere Werte.

Ähnlich verhält sich Eisen, nur war bei dem Versuche schwieriger ein konstanter Zustand zu erreichen. Gleiches gilt für Zinn. Stets ergab sich bei Gemengen diejenige elektromotorische Kraft, welche dem Anteil mit kleinerer elektromotorischer Kraft zukommt, der andere Bestandteil hatte keinen merklichen Einfluss.

Der Verf. diskutiert darauf seine Ergebnisse mit Rücksicht auf die Frage, ob die elektromotorische Kraft der Wärmetönung entspricht, und kommt zu einem verneinenden Ergebnis. Beide sind analog, aber nicht gleich. *W. O.*

83. **Über die Dampfdrucke und Molekularvolume von Kohlenstoff- und Zinntetrachlorid** von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1891, 911—936). Der Verf. teilt die von ihm gemessenen Werte in mehreren Tabellen mit, welche bis zur kritischen Temperatur gehen, und giebt an, dass er auf die Diskussion seiner Resultate bei späterer Gelegenheit eingehen werde. *W. O.*

84. **Über die Dampfdrucke und Molekularvolume der Essigsäure** von S. Young (Journ. Chem. Soc. 1891, 903—911). Es wird eine grosse Anzahl sorgfältiger Bestimmungen der erwähnten Grössen mitgeteilt, aus denen hervorgeht, dass die Beziehung von van der Waals bezüglich der „übereinstimmenden Zustände“ in diesem Falle sehr viel unvollkommener erfüllt wird, als in anderen Fällen. Es rührt dies offenbar von der Fähigkeit der Essigsäure, Doppelmolekeln zu bilden, her. *W. O.*

85. **Eine Revision des Atomgewichts des Kupfers** von Th. W. Richards (Proc. Amer. Acad. of Arts and Sc. **26,** 240—294. 1891). Während frühere Forscher das Atomgewicht des Kupfers um 63·3 gefunden hatten, war der Verf. früher (1887 und 1890) zu 63·6 gelangt. Da der niedrige Wert sich insbesondere auf die Bestimmungen von Hampe (Elektrolyse des wasserfreien Kupfersulfats) stützt, so hat sich der Verf. zunächst die Frage gestellt, ob dies Salz völlig rein erhalten werden kann. Vollständige Analysen, bei denen das Kupfer als elektrolytisch abgeschiedenes Metall, das SO^4 als Natriumsulfat gewogen wurde, ergeben einen regelmässigen Verlust von etwa ein halb Promille, als dessen Ursache die Gegenwart von Wasser in dem auf 400° erhitzten Kupfersulfat erkannt wurde. Aus dem Verhältnis zwischen Kupfer- und Natriumsulfat ergiebt sich 63·61, also eine Bestätigung der früheren Zahl.

Ferner wurde die Synthese des Kupfersulfats aus Kupfer sowie aus Kupferoxyd versucht, jedoch liessen sich konstante Fehler nicht beseitigen. Das Sulfat enthielt auch nach dem Erhitzen auf 400° freie Schwefelsäure, und Kupferoxyd

(aus basischem Nitrat) enthält Stickstoff in veränderlichen Mengen in occludiertem Zustande. Letzterer Umstand beeinflusst auch das durch die Beziehung zwischen Metall und Oxyd ermittelte Atomgewicht.

Aus seinen früheren und den jetzigen Bestimmungen, den Ergebnissen mehrjähriger Arbeit findet der Verf. folgende Mittelwerte:

aus $2Ag$: Cu	63·601
„ $2AgBr$: Cu	63·609
„ $2Ag$: Cu	63·605
„ Na^2CO^3 : Cu	63·600
„ Na^2SO^4 : Cu	63·607
	63·604

so dass als richtiges Atomgewicht $Cu = 63·60$ anzunehmen ist. *W. O.*

---

86. **Über Elektrostenolyse** von F. Braun (Wied. Ann. **44**, 473—500. 1891). Der Verf. hat die früher (**7**, 91) von ihm aufgenommene Beobachtung von Grotthuss weiter geführt und mit dem Namen Elektrostenolyse oder Stenolyse bezeichnet. Er macht zunächst Mitteilungen über die erforderlichen Stromdichten, die im allgemeinen nicht sehr gross sind, und sich in demselben Sinne ändern, wie die Konzentration der Lösung, sowie die erforderlichen Potentialunterschiede, welche recht erheblich, 500 bis 1000 Volt pro mm Spalttiefe sind. Wirklich kamen 20 bis 40 V zur Anwendung.

Die Vorstellung, dass die durch das starke Potentialgefälle erzeugten grossen Geschwindigkeiten der Ionen den Vorgang bedingen, wird dadurch unhaltbar, dass dasselbe Potentialgefälle bei etwas grösseren Öffnungen unwirksam ist. Der Vorgang erfolgt in gleicher Weise, wenn die Lösungen durch Gelatine zum Gerinnen gebracht worden sind. An welcher Stelle in engen Räumen die Stenolyse beginnt, konnte nicht gesetzmässig ermittelt werden. Weiter wurde eine Reihe möglicher Ursachen diskutiert und nicht massgebend befunden.

Poröse Körper, wie Papier, Pergamentpapier, Thon gaben keine Stenolyse, wohl aber Löcher in paraffiniertem Papier. Der Verf. schliesst, dass viele, dicht nebeneinander liegende Löcher die Stenolyse hindern. Auch in Hydrophan wurde keine erhalten, weder unmittelbar, noch in Rissen der Hydrophanplatte, wohl aber an Spalten zwischen Hydrophan und Siegellack.

Aus der Thatsache, dass Alkalisalze keine Stenolyse zeigen, auch Cyansilberkalium keine, und diese wesentlich sich vom Kation abhängig zeigt, folgt der Verf., dass Silber in letzterem nicht Kation ist. Da Natriumplatinchlorid Metall giebt, folgt er weiter, dass Natrium hier nicht alleiniges Ion ist, sondern auch Platin dabei. Der Verf. findet diesen Schluss mit dem „ganzen chemischen Verhalten" beider Stoffe im Einklang. Der Ref. kann diese Ansicht nicht teilen, vielmehr sprechen die chemischen und physikalischen Thatsachen unzweideutig dafür, dass die Ionen des Natriumplatinchlorids Na^2 und $PtCl^6$ sind. Es wird also in den Prämissen des Verf. ein Fehler sein; derselbe ist in der nicht hinlänglich bewiesenen Annahme, dass bei der Stenolyse **nur** primäre Produkte der Elektrolyse zur Ausscheidung gelangen, enthalten.

Weiter geht der Verf. dazu über, sich eine theoretische Vorstellung von dem Wesen der beschriebenen Vorgänge zu bilden. Da der Ref. fürchtet, die Anschauungen des Verf. nicht mit genügender Klarheit wiedergeben zu können, so muss er deshalb auf das Original verweisen. *W. O.*

Am 20. Februar verschied nach langem, schwerem Leiden

HERMANN KOPP

im 75. Lebensjahre.

Den Lesern dieser Zeitschrift braucht die Bedeutung des Dahingeschiedenen nicht erst dargelegt zu werden. Abgesehen von seiner unschätzbaren Thätigkeit für die Geschichte der Chemie, welche durch ihn ihre dauernde Gestalt erlangt hat, verdankt ihm die Wissenschaft die Grundlegung desjenigen Teiles der physikalischen Chemie, welcher sich auf den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung der Verbindungen bezieht. Wenn in unserer Zeit die physikalischen Hilfsmittel in immer ausgedehnterem Masse zur Aufklärung chemischer Probleme herangezogen werden, so sollen wir nicht vergessen, dass Kopp derjenige gewesen ist, welcher als der erste dieses weite Feld geöffnet und durch Arbeiten, die noch jetzt zu den genauesten des Gebietes gehören, seine überaus grosse Fruchtbarkeit erwiesen hat.

Das wohlgetroffene Bildnis des Dahingeschiedenen war dem vierten Bande dieser Zeitschrift beigelegt worden. Eine eingehende Würdigung seiner wissenschaftlichen Thätigkeit hoffen wir in einem der nächsten Hefte bringen zu können.

D. H.

Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. VI.

Von

J. W. Retgers.

XIV. Über Mischungsanomalien.

Während bis jetzt allgemein angenommen wurde, dass zur innigen Mischung zweier krystallinischer Substanzen chemische Analogie notwendig sei und die vereinzelten in der Litteratur vorkommenden Ausnahmen wohl grösstenteils auf ungenügende Beobachtungen (resp. Analysenfehler) zurückzuführen sind, hat O. Lehmann[1]) uns im Jahre 1883 überrascht mit der Entdeckung der merkwürdigen Eigenschaft des Chlorammoniums, sich mit chemisch vollkommen abweichenden Substanzen innig zu mischen, nämlich mit den Chloriden verschiedener schwerer Metalle, wie Eisenchlorid, Eisenchlorür, Nickelchlorür, Kobaltchlorür, Manganchlorür und Kadmiumchlorür.

Der Umstand, dass ich gerade das Chlorammonium in den Kreis meiner jetzigen Untersuchungen gezogen habe, zusammen mit den ungemein wichtigen Schlussfolgerungen, welche diese vollständig mit den bisherigen Erfahrungen in Widerspruch stehenden Versuche zu liefern scheinen, veranlasste mich dieselben zu wiederholen und zu erweitern.

Der leitende Gedanke war hierbei, zu erforschen, ob die betreffenden Versuche wirklich imstande sind, den alten Glauben an die Notwendigkeit des Isomorphseins zweier sich innig mischender Substanzen umzustossen, oder ob sie zu ganz seltenen und bis jetzt noch unerklärlichen Ausnahmen zu rechnen sind.

Die theoretisch noch mögliche Erklärung, dass die genannten Metallchloride mit Salmiak isomorph sein können, ist nach meiner Ansicht nicht zulässig. Wenn *Fe-*, *Ni-*, *Co-*, *Mn-* und *Cd*-Chlorid isomorph mit Chlorammonium erklärt werden, so haben unsere jetzigen Ansichten über Isomorphie jede Bedeutung verloren; es würde dann eigentlich kein Isomorphismus mehr existieren.

Ich habe angefangen die Lehmannschen Versuche möglichst sorgfältig zu wiederholen und zwar verschiedene Male hintereinander, damit nicht zufällige Erscheinungen für regelmässig auftretende angesehen werden.

[1]) Zeitschr. f. Krystall. 8, 438, 1883.

Der wichtigste dieser Mischversuche ist wohl der des Salmiaks mit dem Eisenchlorid. Es ist eine schon längst bekannte und in verschiedenen Lehrbüchern[1]) beschriebene Erfahrung, dass, wenn man eine mit ein wenig $Fe_2 Cl_6$ gemischte $NH_4 Cl$-Lösung krystallisieren lässt, orangefarbene Würfel anschiessen, die wechselnde Mengen Eisenchlorid enthalten (jedoch immer bedeutend weniger als das von Fritsche zuerst dargestellte rhombische Doppelsalz $4 NH_4 Cl$, $Fe_2 Cl_6 + 2 Aq$). Diese roten Salmiakwürfel bilden sogar ein offizinelles Präparat, den sogenannten Eisensalmiak der Pharmakopöen. — Ich habe früher diese roten Salmiakwürfel immer wie durch mikroskopische Einschlüsse von $Fe_2 Cl_6$ gefärbt betrachtet und glaubte, dass mikroskopische Untersuchungen auch wirklich die farblose Salmiaksubstanz zeigen würden neben zahlreichen roten Einschlüssen, entweder flüssigen von $Fe_2 Cl_6$-haltiger Mutterlauge, oder festen von $Fe_2 Cl_6$ (resp. dem genannten Doppelsalz).

Die Lehmannschen Versuche zeigten jedoch, dass dies nicht der Fall ist, und dass nicht die erwartete Pigmentfärbung, sondern eine dilute Färbung auftritt, was auf innige Mischung der Moleküle hinweist[2]).

Der Versuch ist leicht zu wiederholen, nach meiner Ansicht zweckmässig auf folgende Weise: In einen auf einem Objektglas breit ausgestrichenen Tropfen konzentrierter Salmiaklösung bringt man ein paar Körnchen festes Eisenchlorid und betrachtet jetzt die Erscheinungen unter dem Mikroskop. Das ziemlich stark doppelbrechende $Fe_2 Cl_6 + 12 Aq$ zerfliesst rasch in der Salmiaklösung. In dessen Nähe krystallisiert das Doppelsalz $4 NH_4 Cl + Fe_2 Cl_6 + 2 Aq$ in braunen, ebenfalls lebhaft polarisierenden (wahrscheinlich rhombischen) Krystallen aus. Sie sind ebenso wie das Eisenchlorid sehr zerfliesslich, obwohl nicht in so starkem Massstabe wie letzteres Salz, so dass sie etwas länger in der Lösung bestehen bleiben; besonders da, wo diese eisenreich ist, also in der Nähe des Körnchens festen Eisenchlorids.

Weiter davon entfernt entstehen bald zahlreiche Salmiakwürfel, die allerlei Nüancen zwischen farblos, blassgelb und tief rötlich-gelb zeigen. Ich überzeugte mich wiederholte Male, dass diese Färbung eine vollkommen dilute war. Man findet keine roten Einschlüsse in einer farblosen Substanz, sondern die Mischung ist eine ganz innige.

---

[1]) Z. B. Graham-Otto **4**, 615. 1889; Gmelin-Kraut **3**, 378. 1875.

[2]) Neuerdings (1888) hat Lehmann diese Mischungsversuche wiederum publiziert und an grossen chromolithographischen Tafeln illustriert in seiner „Molekularphysik", in welchem Buche er seine sämtlichen früheren bahnbrechenden mikrokrystallographischen und mikrophysikalischen Arbeiten zusammengestellt hat.

Sehr merkwürdig bleiben jedoch die starken optischen Anomalien, welche diese gelben Würfel zeigen; fast ausnahmslos sind sie aus vier Sektoren zusammengesetzt, welche sehr starke Doppelbrechungen zeigen, was erstens durch die lebhaften Polarisationsfarben und zweitens durch den starken Pleochroismus von blassgelb bis braun bewiesen wird. Diese Doppelbrechung ist bedeutend stärker, als diejenige, welche von echt isomorphen Mischungen, z. B. zwei Alaunen, hervorgerufen wird. Es ist deutlich, dass der ganze Salmiakkrystall durch die aufgenommenen Eisenchloridteilchen sich in einem sehr abnormalen Zustand befindet.

Auf die anderen bei diesen Mischungsversuchen auftretenden Bildungen, die entweder gefärbten oder ungefärbten unvollkommenen Salmiakkrystalle, wie Rosetten, eingeschnürte Würfel etc., ebenso auf die ebenfalls oft vorkommenden Schichtkrystalle, die aus einem farblosen oder schwach gelben Zentrum und einem dunkelbraunen, stark doppelbrechenden Rande bestehen, sei hier nur hingewiesen. Mit der eigentlichen Quintessenz der Sache haben sie nichts zu schaffen.

Die Hauptsache ist hier: es tritt wirklich innige Mischung in den braun gefärbten Salmiakwürfeln auf, es unterscheidet sich diese jedoch von „echten“ isomorphen Mischungen durch die auffallend starke Doppelbrechung der Würfelsektoren [1]).

Eine ungemein interessante Frage ist hierbei: Was sich eigentlich mit dem Salmiak mischt? Ist dies das wasserfreie $Fe_2\,Cl_6$, oder eins ihrer Hydrate, oder das Doppelsalz $4\,NH_4\,Cl + Fe_2\,Cl_6 + 2\,Aq$?

Die Sache ist vorläufig nicht leicht zu lösen; vermutlich ist letzteres der Fall. Ich komme später auf diese Frage zurück. Für sehr glücklich halte ich den Umstand, dass weder das wasserfreie $Fe_2\,Cl_6$, noch eins ihrer Hydrate regulär sind. Ebensowenig ist es das Doppelsalz, welches rhombisch und sehr stark doppelbrechend ist. Jeder Gedanke an direkten Isomorphismus mit Salmiak ist also ausgeschlossen.

Auch die übrigen Mischversuche des Salmiaks mit den vorher genannten Metallchloriden seien hier kurz erwähnt [2]). Fast in jeder Hinsicht stimmen meine Beobachtungen überein mit den von Lehmann

[1]) Es sei noch erwähnt, dass der beschriebene Mischversuch von $NH_4\,Cl$ und $Fe_2\,Cl_6$ ebensogut wie in einer neutralen auch in einer stark salzsäurehaltigen Lösung und in einer basischen Lösung (Eisenhydroxyd gelöst in $Fe_2\,Cl_6$) gelingt. Immer erhält man die braunen Würfel.

[2]) Es wurden diese Versuche hier wiederum so eingerichtet, dass die Metallchloride in fester Form in die konzentrierte Salmiaklösung getragen wurden: Erwärmung ist dann oft unnötig, weil durch das Auflösen der Chloride der Salmiak

gegebenen Beschreibungen, wie es auch bei den Arbeiten dieses Forschers zu erwarten war. — Ich werde bei den hier folgenden Beschreibungen den Nachdruck besonders auf den Nachweis der innigen Mischungen in den gut ausgebildeten Salmiakwürfeln legen und übergehe die leicht etwas weitläufig werdenden Beschreibungen der Wachstumsfiguren (wie Rosetten, eingeschnürte Würfel etc.) und der inhomogenen Mischungen (z. B. die zahlreich auftretenden stark polarisierenden Ränder um die Würfel), welche grösstenteils schon von Lehmann selbst ausführlich beschrieben sind.

Salmiak mit Kobaltchlorür. Trägt man ein Körnchen des leicht zerfliesslichen $CoCl_2$ in die Salmiaklösung, so entstehen bald zahlreiche schöne NH_4Cl-Würfel, die teilweise vollkommen farblos und durchaus isotrop sind (so dass wir in diesem Fall nur mit Formänderung ohne Mischung zu thun haben), teilweise doppelbrechend und in vier Sektoren geteilt sind, welche parallel zu den Würfelseiten auslöschen.

Diese starke Doppelbrechung weist schon auf Mischung hin, was jedoch wegen der blassroten Färbung der Würfel in der rosenroten Lösung nicht deutlich an der Farbe zu beobachten ist. Man braucht jedoch das Präparat nur gelinde zu erwärmen, bis sich die Lösung blau färbt, um jetzt deutlich die schwach rote Farbe der Würfel zu erblicken. — Diese rote Färbung ist weiter noch insoweit interessant, weil es hierdurch ersichtlich wird, dass die sich mit dem NH_4Cl mischende Kobaltverbindung eine wasserhaltige ist (also entweder das einfache Chlorid $CoCl_2 + 6Aq$, oder ein wasserhaltiges Doppelchlorid).

Salmiak mit Nickelchlorür giebt zahlreiche gut ausgebildete Würfel, die meistenteils Sektoreneinteilung und ziemlich lebhafte Doppelbrechung zeigen. Ihre Farbe ist deutlich blassgelb und nicht blassgrün, wie man erwarten würde. Wir haben hier also die umgekehrte Erscheinung als bei den Salmiak-Chlorkobaltmischungen, weil die gelbe Farbe auf ein wasserfreies $NiCl_2$ deutet.

Salmiak mit Manganchlorür giebt doppelbrechende Salmiakwürfel, so dass also wiederum Mischung stattfindet. Die Farbe ist — weil $MnCl_2$ an und für sich schon sehr blassrot ist — natürlich hier nicht zu sehen. Erwähnt soll noch werden, dass die doppelbrechenden Würfel

schon auskrystallisiert. Es wurde jedoch vorsichtshalber immer auch eine Krystallisation in der Wärme vorgenommen, zum Nachweis, dass die hierüber durch Abkühlung entstehenden Mischungserscheinungen dieselben waren wie die aus kalter Lösung. — Ich habe es ausserdem für wichtig gehalten, nicht blos die positiven, sondern auch die negativen Resultate dieser Mischungsversuche mitzuteilen, damit es deutlich zu erblicken ist, was hierbei Regel und was Ausnahme ist.

bald trübe werden, was wahrscheinlich eine Folge ist der von den eingeschlossenen $MnCl_2$-Teilchen hervorgerufenen starken Spannung in der inneren Struktur dieser Würfel.

Salmiak mit Eisenchlorür gab die Mischungserscheinungen bedeutend undeutlicher als mit den vorigen Chloriden. Von einer Färbung war wegen der geringen färbenden Kraft des $FeCl_2$ nicht nur nichts zu erblicken, sondern auch die Doppelbrechung der Salmiakwürfel tritt bedeutend schwächer auf als in den vorigen Fällen. Nur trifft man hier den stark doppelbrechenden Rand um die Würfel sehr gut an.

Salmiak mit Kadmiumchlorid giebt ebenfalls die Erscheinung der Mischung nicht sehr prägnant zu sehen. Es entsteht hier (ebenso wie bei Fe_2Cl_6) sehr leicht ein Doppelsalz $4NH_4Cl + CdCl_2$, welches in grossen, nicht zerfliesslichen Rhomboëdern krystallisiert. Bei gewöhnlicher Temperatur gelingt es hier nicht — wie bei den vorigen — den Salmiak in Würfeln zu bekommen. Löst man aber in der Lösung des Doppelsalzes durch Erwärmen viel NH_4Cl auf, so krystallisiert dieses beim Abkühlen in zahlreichen kleinen Würfeln, welche deutlich Sektorenteilung und Doppelbrechung zeigen. Lehmann fand sogar, dass in diesen mit etwas $CdCl_2$ gemischten Salmiakwürfeln die Spannung so stark war, dass sie förmlich explosiv waren und leicht in Stücke zersprangen.

Ich habe die obenstehende Reihe von Mischungsversuchen noch mit einigen anderen erweitert.

Salmiak mit Zinkchlorid zeigt ebenfalls Mischung. Löst man in einer konzentrierten $ZnCl_2$-Lösung unter Erwärmen möglichst viel Salmiak, so bekommt man beim Abkühlen auch Würfel des letzteren Salzes, welche Einteilung in vier doppelbrechenden Sektoren und oft einen allmählich mit dem Zentrum zerfliessenden stark doppelbrechenden Rand zeigen.

Salmiak mit Kupferchlorid zeigt die Erscheinung nicht deutlich, indem keine richtigen Salmiakwürfel, sondern nur Rosetten entstehen, welche gewöhnlich isotrop sind und nur bisweilen Spuren von Doppelbrechung zeigen. Die Mischung kann hier also nur eine spurenhafte sein, und es ist kein Wunder, dass die NH_4Cl-Krystalle vollkommen farblos erscheinen.

Ich will noch zufügen, dass sowohl $ZnCl_2$ als $CuCl_2$ ein Doppelsalz bilden mit NH_4Cl; das erste ist sehr zerfliesslich, das zweite dagegen nicht, es krystallisiert gut.

Merkwürdigerweise bildet Chlormagnesium eine Ausnahme von

den sich mit dem Salmiak mischenden Chloriden der Zinkgruppe. Es ist mir weder in kalter, noch in warmer Lösung gelungen, doppelbrechende Würfel des NH_4Cl zu bekommen. Ja sogar fehlt dem $MgCl_2$ die formbeeinflussende Kraft auf den Salmiak, indem sich nur die gewöhnlichen farrenkrautähnlichen Chlorammoniumskelette bilden, wie sie aus rein wässeriger Lösung entstehen.

Ich habe ausserdem noch die mit Fe_2Cl_6 analogen Sesquichloriden des Chroms und Aluminiums auf ihr Mischungsvermögen mit Salmiak untersucht.

Salmiak mit Chromchlorid. Sowohl die kalte, als die erwärmte Mischung von NH_4Cl- mit grüner Cr_2Cl_6-Lösung giebt Rosetten, eingeschnürte Würfel und schliesslich gute ebenflächige Salmiakwürfel, welche jedoch farblos und vollkommen isotrop sind. Dampft man aber die Mischung nach reichlicher Zufügung starker Salzsäure ein, so entstehen beim Abkühlen kleine, doppelbrechende, in Sektoren geteilte Würfel, welche deutlich blassviolett gefärbt sind (an einigen Stellen lässt sich diese Farbe sehr schön auch im auffallenden Lichte erblicken). Da das Violett bekanntlich die Farbe der unlöslichen Cr_2Cl_6-Modifikation ist, haben wir hier sehr wahrscheinlich ebenfalls mit Mischung zu thun, obwohl die Erscheinung viel undeutlicher ist als bei Fe_2Cl_6.

Das Aluminiumchlorid dagegen hat keinen Einfluss. Der Salmiak bildet sowohl in kalter, als in warmer und HCl haltender Al_2Cl_6-Lösung vollkommen isotrope Farrenkrautskelette, oder die früher erwähnten Oktaëder, bei denen ich keine Felderteilung beobachtet habe.

In allen oben beschriebenen Fällen, wo Mischung auftritt, treffen wir also dasselbe an wie bei Fe_2Cl_6: innige Mischung des Salmiaks mit einer geringen Quantität der Metallchloride findet statt, jedoch immer unter der abnormalen Erscheinung der sehr stark doppelbrechenden und in Sektoren geteilten Würfel [1]).

Es thut sich nun angesichts dieser so merkwürdigen Versuche die Frage auf: Herrscht hier in diesen überaus interessanten, aber vollkommen mit unseren jetzigen Ansichten streitenden Mischungserscheinungen echter Isomorphismus oder nicht? Schon im voraus kann die

---

[1]) Ich will nebenbei auf die merkwürdige Thatsache aufmerksam machen, dass die Mischungserscheinung immer mit Formänderung zusammengeht, so dass, wenn gefärbte oder doppeltbrechende Salmiakkrystalle entstehen, dies Würfel sind und man einen gewissen Zusammenhang beider Erscheinungen vermuten könnte. Umgekehrt giebt es — wie in meiner vorigen Abhandlung angegeben — Körper, welche nur formbeeinflussend und nicht mischend auftreten, indem vollkommen farblose und isotrope Salmiakwürfel entstehen.

Antwort bestimmt verneinend lauten. Abgesehen von der für echten isomorphen Mischungen ungewöhnlich starker Doppelbrechung und dem vollständigen Mangel an den beiden Hauptbedingungen der Isomorphie, Formanalogie und chemische Analogie, zwischen dem NH_4Cl und den schweren Metallchloriden, fehlt hier das in dem ganzen Gebiet des Isomorphismus herrschende Prinzip der Reciprocität[1]). Denn wenn wir Isomorphismus zwischen NH_4Cl einerseits und Fe_2Cl_6, $FeCl_2$, $NiCl_2$ etc. andrerseits annehmen würden, sollte man notwendigerweise auch Fe_2Cl_6 mit $FeCl_2$, $NiCl_2$ etc. isomorph erklären müssen. Man sieht ein, dass auf diese Weise die ganze Isomorphie überhaupt aufhören würde zu bestehen. — Abgesehen von dieser notwendigerweise ins Absurde führenden Konsequenz kann man schon durch einen einfachen Versuch beweisen, dass die Sesquichloride sich nicht mit den Bichloriden mischen. Am besten zeigt man dies an dem farblosen Chlorkadmium mit dem stark farbigen Eisenchlorid: es krystallisiert ersteres Salz vollkommen farblos aus der gelbbraunen Lösung aus. Auch Ferrochlorid krystallisiert aus Ferridchloridlösung in seinen gewöhnlichen blassgrünen, fast farblosen Krystallen ohne Spur von Gelbfärbung aus.

Um noch ausserdem zur völligen Klarheit zu bringen, dass wir hier mit diesen Mischungen von Salmiak mit schweren Metallchloriden mit vollständig abnormalen Mischungserscheinungen zu thun haben, habe ich noch folgende Reihe Mischungsversuche an dem mit Salmiak chemisch so analogen Bromid und Jodid des Ammoniums vorgenommen.

Bromammonium mit Eisenbromid[2]). Man würde hier eine dem $NH_4Cl + Fe_2Cl_6$ ganz analoge Mischung erwarten. Es findet dies jedoch nicht statt. Das NH_4Br krystallisiert mit Fe_2Br_6 ganz wie aus der rein wässerigen Lösung in vollkommen wasserklaren, farrenkrautähnlichen Skeletten aus, welche keine Spur von Gelbfärbung[3]) oder von Doppelbrechung zeigen. — Ja, nicht einmal die Formänderung in Würfel, welche bei NH_4Cl so leicht stattfindet, tritt hier auf.

[1]) In einer früheren Arbeit (diese Zeitschr. 8, 6. 1891) habe ich nachgewiesen, wie schön dies schon an und für sich selbstverständliche Prinzip, welches man eigentlich ein Axiom nennen kann, sich bei der grossen Gruppe der Sulfate, Seleniate u. s. w. bewährt.

[2]) Eisenchlorid lässt sich nicht mit NH_4Br mischen, weil es sich in der Lösung des letzteren Salzes sofort umsetzt in Eisenbromid, was sofort an der Änderung der gelben Farbe des Fe_2Cl_6 in der tiefbraunen des Fe_2Br_6 ersichtlich ist.

[3]) Es lässt sich dies in der dunkelbraunen Fe_2Br_6-Lösung schwer beobachten. Vertreibt man aber die braune Lösung durch eine farblose, indem man eine kaltkonzentrierte Bromammoniumlösung über das schräg gehaltene Objektglas strömen lässt, so überzeugt man sich bald, dass die Krystalle farblos sind.

Die Mischungsversuche von Bromammonium mit einigen anderen Bromiden, wie Eisenbromür und Nickelbromür, hatten ebenfalls nur ein negatives Resultat. Ebenso die anderen, in der vorigen Abhandlung erwähnten, auf Ammoniumbromid angewendeten Körper, wie Cr_2Cl_6, Al_2Cl_6 etc., ob sie nun eine formbeeinflussende Wirkung ausübten oder nicht. Ich konnte an den ausgeschiedenen NH_4Br-Krystallen niemals Doppelbrechung oder Färbung beobachten. Nur eine einzige Ausnahme bildete das Bleibromid ($PbBr_2$), welches das NH_4Br in Würfel auftreten lässt, welche die Einteilung in stark doppelbrechende Sektoren zeigen. Es ist dies um so merkwürdiger, weil weder NH_4Cl mit $PbCl_2$, noch NH_4J mit PbJ_2 eine derartige Mischung zeigen. Ebensowenig die anderen Alkalihaloidsalze mit den Pb-Haloidsalzen.

Ebenfalls wurde auch das Jodammonium mit einigen Metalljodiden gemischt. Wir wissen, dass das NH_4J schon aus Wasser in Würfeln krystallisiert, so dass diese Form keine Folge der Beimischung ist.

Jodammonium mit Eisenjodür[1]) giebt vollständig farblose und isotrope NH_4J-Würfel.

Auch die Mischungsversuche des Jodammoniums mit anderen Jodiden, wie Kadmiumjodid, Quecksilberjodid, Silberjodid, zeigten nur klare NH_4J-Würfel ohne Spur von Doppelbrechung oder Sektoreneinteilung, so dass jeder Gedanke von Mischung hier ausgeschlossen ist. Auch die von Bleijodid hervorgerufenen NH_4J-Oktaëder waren vollkommen isotrop.

Schliesslich wurden noch einige andere Ammoniumsalze versucht, um zu sehen, ob vielleicht das merkwürdige Mischungsvermögen des Salmiaks auch noch anderen NH_4-Verbindungen zukommt. Da diese Salze nicht regulär waren, fehlt das empfindliche Mittel der optischen Anomalien als Nachweis von Mischungsspuren. Es konnten deshalb nur farbige Metallsalze angewendet werden.

Ammoniumnitrat[2]) wurde auskrystallisiert in Gegenwart des braunen Ferridnitrats, des blauen Kupfernitrats und des roten

[1]) Man kann sich hierbei statt des FeJ_2 auch des $FeCl_2$ und sogar des Fe_2Cl_6 bedienen, welche beide sich (letzteres unter Jodabscheidung) umsetzen zu FeJ_2. — Bei dem Mischungsversuch von NH_4J mit Fe_2Cl_6 wurde auch die früher erwähnte merkwürdige Formänderung des Jodammoniums von Würfeln in Oktaëder beobachtet. Sowohl diese Oktaëder, als die mit Cr_2Cl_6 erhaltenen, waren vollständig farblos und isotrop.

[2]) Lehmann (Zeitschr. f. Krystall. **12**, 389. 1887) erwähnt noch einen Mischungsversuch von Ammoniumnitrat mit salpetersaurem Roseokobaltoxyd und glaubt hier, — obwohl keine Färbung des NH_4NO_3 sichtbar war, — aus der Habitusänderung der einaxigen Modifikation dieses Salzes zu der Beimischung des Kobalt-

Kobaltnitrats. Es krystallisierte jedoch immer das $(NH_4)NO_3$ in vollkommen farblosen Säulen aus.

Ammoniumsulfat wurde ebenfalls mit einigen farbigen Sulfaten von schweren Metallen krystallisiert. Es macht sich hierbei der störende Umstand geltend, dass letztere mit dem $(NH_4)_2SO_4$ stark wasserhaltige Doppelsalze bilden (wie das $Fe_2(SO_4)_3$, welches Ammoniak-Eisenalaun mit 24 Aq, das $CuSO_4$, welches NH_4Cu-Sulfat mit 6 Aq bildet), welche natürlich durch ihren hohen H_2O-Gehalt nur eine schwach färbende Kraft besitzen. Man kann dem jedoch dadurch entgehen, dass man die Krystallisation in heisser Lösung vornimmt, so dass die krystallwasserreichen Doppelsulfate sich nicht bilden können. — Es lieferte jedoch sowohl die Krystallisation aus warmer brauner Ferridsulfat-Lösung als aus warmer blauer Kupfersulfat-Lösung nur vollkommen farblose $(NH_4)_2SO_4$-Krystalle.

Schliesslich wurde noch sowohl NH_4NO_3 als $(NH_4)_2SO_4$ mit Fe_2Cl_6 zusammen krystallisiert, um zu sehen, ob sie vielleicht in dieser Form das Eisenoxyd eher aufnehmen würden; jedoch umsonst. Beide Ammoniumsalze krystallisierten farblos aus.

Auch wurde noch die mit dem Chlorammonium übereinstimmende organische Verbindung Methylaminchlorid, $NH_3(CH_3)Cl$, untersucht auf ihre Mischungsfähigkeit mit Eisenchlorid. Die zwar nicht regulären, jedoch nur schwach doppelbrechenden Krystalle der genannten Verbindung zeigten, auch wenn sie in stark Fe_2Cl_6-haltiger Lösung entstanden wären, keine Spur von Gelbfärbung; immer krystallisierte das Methylaminchlorid farblos aus.

Zu den wichtigsten Kontrollversuchen gehören die Mischungsversuche der übrigen Alkalichloride mit den schweren Metallchloriden. Es wurde hierzu besonders das Eisenchlorid gewählt, wegen seiner stark färbenden Kraft.

Lässt man Chlorkalium mit Eisenchlorid krystallisieren, so bilden sich zwar braune Krystalle eines ähnlichen Doppelsalzes $4KCl + Fe_2Cl_6 + 2Aq$, wie beim NH_4Cl, das überschüssige KCl krystallisiert jedoch in vollkommen farblosen und isotropen Würfeln aus. Hier findet also auch wiederum entgegen unserer Erwartung keine Spur von Mischung statt.

Auch das Chlornatrium krystallisiert ganz farblos aus der Fe_2Cl_6-Lösung.

salzes schliessen zu können. Ich glaube jedoch, dass wir es hier nur mit einer Formänderung, wie sie so oft durch Zufügung fremder Substanzen in der Lösung auftreten, zu thun haben.

Ebensowenig zeigen **Rubidiumchlorid**, **Cäsiumchlorid**, **Thalliumchlorid**[1]) und **Silberchlorid** Mischung mit Fe_2Cl_6, wenn man sie aus der gemeinschaftlichen Lösung krystallisiert. Bei den Chloriden der Kaliumgruppe $RbCl$, $CsCl$, $TlCl$ bildet sich immer ebenso wie bei NH_4Cl und KCl ein dunkelbraunes doppelbrechendes Doppelchlorid, das bei $CsCl$ und $TlCl$ sehr schlecht löslich ist. — Bei $NaCl$ und $AgCl$ bildet sich kein Doppelsalz. — Bei den löslichen Alkalichloriden bedient man sich zu diesen Versuchen der wässerigen, bei den unlöslichen $TlCl$ und $AgCl$ der heissen Lösung in starker Salzsäure.

Während alle obengenannten festen Alkalichloride farblos aus der Eisenchloridlösung krystallisierten, bildet das **Lithiumchlorid**, wie **Lehmann**[2]) nachwies, eine Ausnahme, indem hier, zwar nicht in kalter wässeriger, jedoch in warmer und stark salzsäurehaltiger Lösung, die Erscheinung auftritt, was wohl dem zuzuschreiben ist, dass im ersteren Falle nur das doppelbrechende Hydrat $LiCl + 2Aq$, im letzteren das reguläre wasserfreie $LiCl$ sich bildet. Bei der Abkühlung scheiden sich in abwechselnd rot und schwach gelb gefärbten und stark dichroitischen Sektoren geteilte $LiCl$-Würfel ab. Die starke Doppelbrechung dieser Sektoren zeigt auch hier wiederum, dass wir nicht mit einer gewöhnlichen isomorphen Mischung zu thun haben, sondern mit einem abnormalen Phänomen.

Ausserdem scheint die Mischfähigkeit des Chlorlithiums für fremde Metallchloride eine weit geringere zu sein, als die des Salmiaks, weil andere Metallchloride nicht von $LiCl$ aufgenommen werden. Versucht man z. B. die Krystallisation von $LiCl$ mit Kupferchlorid oder Kobaltchlorid aus warmer, stark salzsäurehaltiger Lösung, so bilden sich bei der Abkühlung nur farblose und isotrope $LiCl$-Krystalle.

Die übrigen von **Lehmann** angeführten komplizierteren Mischungsversuche[3]), wie z. B. $CsCl + NH_4Cl + Fe_2Cl_6$ oder $TlCl + NH_4Cl + Fe_2Cl_6$, bei welchen das Eisenchlorid in den auskrystallisierten Würfeln aufgenommen wurde, haben — wie interessant sie auch sein mögen — wenig Beweiskraft, weil hier sowohl beim Chlorcäsium, als beim Chlorthallium das Chlorammonium isomorph aufgenommen wurde,

---

[1]) Thalliumchlorid soll nach **Lehmann** (Zeitschr. f. Krystall. **10**, 335. 1885) die Färbung mit Fe_2Cl_6 undeutlich zeigen. Ich fand, dass aus starker heisser Salzsäure die Mischung des $TlCl$ und Fe_2Cl_6 bei Abkühlung neben dunkelbraunen Pyramiden des Doppelsalzes nur **farblose** isotrope Würfel von Chlorthallium liefert.

[2]) L. c. S. 326.

[3]) L. c. S. 335, 336.

so dass auch diese Mischkrystalle die Eigenschaft der Gelbfärbung durch Fe_2Cl_6 mit dem reinen Salmiak teilen, welche Eigenschaft, wie gesagt, dem reinen *CsCl* und *TlCl* abgeht.

Es sei noch aufmerksam gemacht auf die Thatsache, dass gerade Chlorlithium die Aufnahmefähigkeit für Fe_2Cl_6 mit dem Salmiak teilt, während man gerade diese Eigenschaft bei einem Chlorid der mit Ammonium isomorphen Alkalimetalle (*K, Rb, Cs, Tl*) erwartet hätte. Andrerseits wundert man sich wiederum über das Ausbleiben der Erscheinung bei Chlornatrium, welches mit Chlorlithium isomorph ist. Es zeigt sich also auch wiederum in dieser Beziehung, wie wenig die Fe_2Cl_6-Aufnahme mit Isomorphismus zu schaffen hat.

Die Reihe der Mischversuche noch weiter auszudehnen, scheint mir vorläufig unnötig. Ich glaube schon mit Bestimmtheit aus den vorhandenen Daten behaupten zu können: die Mischversuche des Chlorammoniums mit Eisenchlorid, Eisenchlorür, Nickelchlorür u. s. w. — so wichtig sie auch an und für sich sind — bieten keine Gefahr für die bis jetzt herrschenden Ansichten über Isomorphie und sind durchaus nicht imstande den alten wohl bewährten und an äusserst zahlreichen gut untersuchten Beispielen nachgewiesenen Satz: dass zu echt isomorphen Mischungen chemische Analogie notwendig ist, und dass umgekehrt, wenn innige Mischung nachgewiesen ist, auch auf chemische Analogie geschlossen werden darf, zu stürzen [1]).

Ich hoffe, dass es mir gelungen sein möge, dies Mischungsvermögen des Salmiaks mit schweren Metallchloriden als ein ganz vereinzeltes Beispiel zu isolieren [2]).

Ebenso wie die viel zahlreicher auftretenden optischen Anomalien doch wohl nicht imstande sind, die gut bewährten Regeln der Übereinstimmung der optischen und geometrischen Eigenschaften der Krystalle zu stürzen, ebensowenig werden die vereinzelt dastehenden „Mischungsanomalien" (wie ich sie aus Analogie mit den Ausdrücken „optische Anomalien", „Strukturanomalien" etc. zu nennen erlaube) im-

---

[1]) Notwendig ist aber fortan beim Studieren derartiger Mischungen ein strenges Achten auf die Existenz einer ruhigen Gleichgewichtslage der Moleküle, die sich verrät in der Abwesenheit oder dem nur schwachen Auftreten optischer Anomalien. Sobald die ungemein starken Doppelbrechungserscheinungen der regulären Krystalle auftreten, muss man Verdacht haben, dass abnormale Mischungserscheinungen und keine echte isomorphe Mischungen existieren.

[2]) Neben dem viel schwächeren Beispiel des Chlorlithiums, welches sich nur mit Fe_2Cl_6 zu mischen scheint.

stande sein, die Grundstützen des Isomorphismus zum Wackeln zu bringen.

Das Chlorammonium scheint nach den beschriebenen Versuchen wirklich eine ganz merkwürdige innere Struktur zu besitzen. Während fast alle krystallinische Substanzen äusserst wählerisch sind in der Aufnahme fremder Körper, und dies nur einigen chemisch mit ihnen ganz analogen Körpern gestatten, öffnet der Salmiak gastfrei seine Pforten für allerlei vollkommen abweichende Körper, die meistens merkwürdigerweise nicht einmal unter sich isomorph sind, wie Sesquichloride und Bichloride, und weicht in dieser auffallenden Eigenschaft nicht nur ab von anderen Ammoniumsalzen (welche durchaus keine Eisenoxyd- oder -oxydulsalze aufnehmen), sondern auch von dem chemisch und krystallographisch ganz ähnlichen Bromammonium [1]) und Jodammonium. Man kann also kaum anders, als eine ganz abweichende innere Struktur bei dem Salmiak annehmen, die man mit einer Art Schwamm vergleichen könnte, welcher sich mit allerlei fremden Substanzen vollsaugen kann.

Die Frage, was bei diesen Mischungsversuchen eigentlich vom Salmiak aufgenommen wird, ist nicht so leicht mit Bestimmtheit zu beantworten. Beim Eisenchlorid werden wahrscheinlich Moleküle des Doppelsalzes eingeschlossen, weil das Fe_2Cl_6 selbst so äusserst zerfliesslich ist, dass man kaum an eine direkte Mischung mit Salmiak denken kann. Sicher ist dies natürlich nicht und es bleibt immerhin die Möglichkeit, dass das reine Fe_2Cl_6 als solches im Salmiak aufgenommen wird. Bei $FeCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$ ist die direkte Mischung des Salmiaks mit den Doppelsalzen weniger wahrscheinlich, weil letztere hier so zerfliesslich sind, dass sie sich nicht als Krystalle aus der Lösung abscheiden. Hier werden also wahrscheinlich die einfachen Chloride aufgenommen. Ob diese nun wasserfrei, oder mit ihrer gewöhnlichen Anzahl Krystallwassermoleküle eingeschlossen werden, ist ebenfalls nicht bekannt und auch kaum durch chemische Analysen aufzuklären, weil die aufgenommenen Chloride nur einen sehr geringen Prozentsatz des Chlorammoniums betragen werden. Wie schon früher erwähnt, will es mir bei der Mischung mit $CoCl_2$ scheinen, als ob ein wasserhaltiges Chlorid, bei $NiCl_2$ dagegen, als ob ein wasserfreies aufgenommen werde. — Ich neige sonst sehr zu der Ansicht, dass die fremden Metallchloride im allgemeinen als ihr gewöhnliches Hydrat (also wie $FeCl_2 + 4Aq$, $MnCl_2 + 4Aq$, $CoCl_2 + 6Aq$, $CdCl_2 + 2Aq$, $ZnCl_2 + Aq$) aufgenommen werden und zwar mit ihren eigenen Krystallformen, so dass man hier wirkliche Einlagerung von

[1]) Dies scheint sich, wie ich fand, nur mit $PbBr_2$ spurenhaft zu mischen.

allerlei anisotropen Körpern von verschiedenen Krystallsystemen zwischen den regulären Salmiakteilchen findet. Ich gründe dies auf die ungewöhnlich starke Doppelbrechung und ausnahmslos auftretende Sektoreneinteilung der gemischten Salmiakwürfel, so dass diese Erscheinung wahrscheinlich nicht ausschliesslich ein Spannungsphänomen ist, sondern wirklich teilweise durch die eingeschlossenen, doppelbrechenden Metallchloride verursacht wird; besonders in dem so oft auftretenden, äusserst stark doppelbrechenden Rand um den Würfel mag dies der Fall sein. Diese Doppelbrechungserscheinungen sind, wie schon vorher erwähnt, allen viel zu stark, um auch nur im entferntesten mit den optischen Anomalien, welche infolge echt isomorpher Mischung auftreten (z. B. wie bei zwei Alaunen, oder BaN_2O_6 und PbN_2O_6), verglichen werden zu können. Letztere sind gewöhnlich so schwach, dass sie nur mit Hilfe eines Gypsblättchens oder einer empfindlichen Quarzplatte, welche die Helligkeitskontraste in die für unser Auge besser wahrnehmbaren Farbenkontraste umsetzen, wahrzunehmen sind. Nur bei den mittleren isomorphen Mischungen werden sie nach Brauns, welcher diese Erscheinung zuerst nachwies, stärker. — Von keinem einzigen dieser Metallchloride (sowohl Sesquichloride als Bichloride) ist uns eine reguläre Modifikation, sei es in wasserfreiem, oder in wasserhaltigem Zustand, bekannt, die als solche zwischen den regulären Salmiakpartikeln aufgenommen werden könnte. Dies ist gerade hier ein sehr glücklicher Umstand, wodurch jede Zurückbringung dieser abnormalen Mischungserscheinungen zu Isomorphismus oder Isodimorphismus sich selbst verbietet[1]).

Eine letzte Frage, welche bei diesen merkwürdigen Mischungserscheinungen des Salmiaks wichtig erscheint, ist die, ob, wenn das Chlorammonium imstande ist, derartige chemisch und krystallographisch vollständig abweichende Körper aufzunehmen, dies Salz auch allerlei andere fremde Körper absorbieren kann.

Ich habe, um diese Frage einigermassen beantworten zu können, noch einige Mischungsversuche angestellt mit fremden Salzen, und hierzu vorzugsweise stark färbende gewählt, wie das schwarzrote Ammoniumpermanganat, das intensiv gelbe Ammoniumchromat, das dunkelblaue Kupferoxydammonium. Es krystallisierte jedoch immer das NH_4Cl vollkommen farblos aus, ja die Würfel oder Skelette zeigten nicht einmal Spuren von Doppelbrechung.

Auch die früher beim Studium der Formänderung des Salmiaks

---

[1]) Es sei ausserdem noch beiläufig auf die ungewöhnlich starke Abweichung im Molekularvolum des Salmiaks und der schweren Metallchloride aufmerksam gemacht, was auch sehr stark gegen ihre Isomorphie spricht.

versuchten Ammoniumsalze (NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$ etc.) wurden nochmals versucht, jedoch einerlei ob diese den Salmiak in die Würfelform zwangen oder keinen Einfluss hatten, eine Mischung, die sich an die auftretende Doppelbrechung verraten müsste, konnte niemals beobachtet werden. Nur in einem Falle, nämlich mit dem Ammoniummolybdat, beobachtete ich, dass die Salmiakwürfel einen doppelbrechenden Rand bekamen, welcher allmählich mit dem isotropen Innern zerfloss, so dass hier wahrscheinlich das doppelbrechende $(NH_4)_2MoO_4$ in den Salmiakmolekülen spurenweise aufgenommen wurde.

Auch die Chloride der Erdalkalimetalle, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum, mischen sich durchaus nicht mit Salmiak, ja haben sogar keine formbeeinflussende Kraft, indem nur die gewöhnlichen, vollkommenen isotropen Farrenkraut-Skelette entstehen.

Goldchlorid ($AuCl_3$), Quecksilberchlorid ($HgCl_2$) und Zinnchlorid ($SnCl_4$) zeigen ebenfalls nicht die geringste Neigung sich mit Salmiak zu mischen: die entstehenden NH_4Cl-Krystalle sind vollkommen isotrop.

Ebensowenig scheint der Salmiak eine Vorliebe für andere reguläre Körper zu haben: die verschiedenen Alaune, Natriumchlorat, Baryumnitrat, Ammoniumchlorostannat lassen den Salmiak ganz isotrop in den gewöhnlichen Skeletten auskrystallisieren.

Weder auf chemischem, noch auf krystallographischem Gebiete finden wir also einen Fingerzeig, welcher uns auf die Spur bringt, welche die Bedingungen zur Mischung mit Salmiak sein können. — Es sind die beschriebenen Erscheinungen eben Beispiele einer innigen Mischung krystallinischer Körper, welche mit Isomorphismus nicht in dem geringsten Zusammenhange steht, sondern ganz anderen Gesetzen zu gehorchen scheint.

Nicht genug kann also davor gewarnt werden, diese merkwürdigen Erscheinungen nicht zu zwei leichtfertigen Erklärungen zu gebrauchen, die scheinbar sehr nahe liegen, nämlich erstens die, dass der Nachweis der innigen Mischung jetzt keinen Wert mehr hat zur Konstatierung des Isomorphismus, und zweitens die, dass man im Gegenteil die fremden Chloride auf Grund der Mischung als isomorph mit dem Salmiak betrachten muss und letzterem deshalb z. B. die Formel $(NH_4)_3Cl_3$ giebt, um sie mit $FeCl_3$ oder $(NH_4)_2Cl_2$, um sie mit $FeCl_2$, $NiCl_2$ etc. übereinstimmen zu lassen. Beide — obwohl entgegengesetzte — Anschauungen sind, wie ich hoffe nachgewiesen zu haben, nicht richtig.

Wie dankbar wir also dem hochgeschätzten Forscher auch sein können für die Entdeckung dieser abweichenden Mischungserscheinungen, noch dankbarer können wir fast sein für die Thatsache, dass diese sich in jeder Hinsicht so unzweideutig als Ausnahmen offenbaren, welche

glücklicherweise im Gebiete des Isomorphismus — worin bekanntlich so leicht das Kind mit dem Bade ausgeschüttet wird — keine Verwirrung und Zweifel an den altbewährten Regeln stiften können.

XV. Zur Stellung des Tellurs im periodischen Systeme.

In dieser Zeitschrift[1]) habe ich vor einiger Zeit nachgewiesen, wie man mittelst der so äusserst empfindlichen Methode des Mischens mit Kaliummanganat, welche sich bei K_2SO_4, K_2SeO_4, K_2CrO_4, K_2WO_4, K_2MoO_4 so gut bewährt und deshalb sich als ein zuverlässiges „Reagens" auf Isomorphismus in dieser Salzgruppe gezeigt hat, beweisen kann, dass eine derartige Mischung beim Kaliumtellurat ausbleibt, so dass hier keine Isomorphie zwischen diesem Salze und dem Kaliumsulfat und -seleniat auftritt.

Da sich bei den Elementen *S*, *Se*, *Cr*, *W*, *Mo* die Erscheinung des Isomorphismus unter ihren zahlreichen Verbindungen sozusagen gipfelt in den Kalium-Salzen ihrer Säure $H_2\overset{VI}{R}O_4$, während sie bei dem Tellur in der entsprechenden Verbindung nicht auftritt, so glaube ich wohl behaupten zu können, dass der Isomorphismus von *Te* mit *S* und *Se* überhaupt fraglich ist.

Wenn also das Tellur sich sogar im Kaliumtellurat nicht isomorph zeigt mit Selen und Schwefel, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein derartiger Isomorphismus in niedriger oxydierten Verbindungen auftreten wird, äusserst gering, wie z. B. *Cr*, *W* und *Mo* ebenfalls nicht in niedrigeren Oxyden oder Salzen den Isomorphismus mit *S* und *Se* zeigen.

Ich glaubte weiter diese mit den bisherigen Ansichten etwas in Widerspruch stehende Behauptung auf eine natürliche Weise mit der auffallenden Erscheinung in Verbindung bringen zu können, dass dem Tellur ein höheres Atomgewicht zukommt als dem Jod, und also im periodischen Systeme nicht gut passt.

Anstatt wie Brauner (welcher in seinen jüngsten Forschungen das früher von Berzelius, Wills und v. Hauer gefundene höhere Atomgewicht des Tellurs bestätigt) die Ursache zu suchen in bei dem Tellur gemengten neuen und schweren Elementen, glaubte ich durch eine einfache Verschiebung des Tellurs im periodischen Systeme nach rechts, eine ziemlich ungezwungene Aufhebung dieser Anomalie zu geben, indem, wie ich zeigte, das Tellur sich als tetravalentes Metall sehr gut zu den Platinmetallen fügen lässt und wegen seiner Eigenschaft der

[1]) Band 8, 72, 1891.

Bildung einer Säure $H_2 \overset{VI}{R} O_4$ gerade in die Vertikalreihe des Eisens, Rutheniums und Osmiums zu passen scheint.

Diese Ansicht wurde neuerdings in dieser Zeitschrift [1]) von Herrn Muthmann angegriffen.

Ich werde versuchen, die in dieser Bemerkung angeführten Gründe zu widerlegen.

Vorher gestehe ich, sehr zu bedauern, dass ich die wichtige Arbeit des Herrn Muthmann über Schwefel und Selen [2]) übersehen habe. Herr Muthmann hat darin nachgewiesen, dass die mikroskopischen Krystalle der metallischen Modifikation des Selens im Habitus und Winkel (nach approximativen Messungen) mit denen des Tellurs übereinstimmen, indem beide in Prismen mit würfelähnlichen Rhomboëdern erscheinen. — Weiter hat Herr v. Foullon nachgewiesen, dass in natürlich vorkommenden Tellurkrystallen von Faczebaja in Siebenbürgen ca. 6 % Selen vorkommt. — Weil also hier augenscheinlich Formanalogie und Mischung auftreten, glaubt Herr Muthmann, dass die Isomorphie des Selens und Tellurs bewiesen ist und hält er die jetzige Stelle des letzteren im periodischen Systeme für richtig. — Und zwar um so mehr, als er die Übereinstimmung des Tellurs mit der hexagonalen Modifikation der Platinmetalle beim Palladium als noch nicht unzweifelhaft nachgewiesen, beim Osmium-Iridium als zwar vorhanden, jedoch nur als zufällig betrachtet.

Ich möchte hierzu folgendes bemerken.

Es ist allgemein bekannt, dass die Elemente eine ausgesprochene Neigung haben, entweder regulär oder hexagonal zu krystallisieren.

Regulär sind: *C* (Diamant), *Si*, *P* (gelb), *Au*, *Ag*, *Hg*, *Cu*, *Pb*, *Ga*, *Cd*, *Fe*, *Ni*, *Pt*, *Ir*, *Pd*.

Hexagonal sind: *C* (Graphit) [3]), *P* (metallisch), *Te*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Zn*, *Mg*, *Be*, *Pd*, *Os*, *Ir*.

In anderen Systemen kommen nur Bor und Zinn (quadratisch), Jod (rhombisch), Schwefel und Selen (rhombisch und monoklin) vor.

Dass das reguläre und das hexagonale die fast ausschliesslich bevorzugten Krystallsysteme bei den Elementen sind, ergiebt sich ausserdem aus der Thatsache, dass verschiedene Elemente sowohl eine reguläre wie eine hexagonale Modifikation besitzen, wie *C*, *P*, die Platinmetalle [4]).

---

[1]) Band 8, 396, 1891. [2]) Zeitschr. f. Krystall. 17, 336, 1890.

[3]) Das von einigen Forschern als monoklin angegebene Krystallsystem des Graphits wird neuerdings stark bezweifelt und das hexagonale für viel wahrscheinlicher gehalten (Groth, Tabell. Übersicht, S. 13).

[4]) Auch Groth macht in seiner Tabellarischen Übersicht, 3. Aufl., S. 13,

Bei einem neuen Element oder einer neuen Modifikation eines Elementes ist also die Wahrscheinlichkeit, dass dies entweder regulär oder hexagonal krystallisieren wird, sehr gross.

Ausser der Wahrscheinlichkeit des hexagonalen Systemes für Elemente, ist im allgemeinen unter den Krystallformen dieses Systemes das dem Würfel nahe kommende Rhomboëder (also mit Polkantenwinkel von ungefähr 90°) äusserst häufig, wie z. B. folgende nur den Mineralien entnommene Beispiele zeigen:

Iridosmium (84° 28′), Arsen (85° 4′), Graphit (85° 29′), Titaneisen (85° 31′), Eisenglanz (86° 0′), Korund (86° 4′), Tellur (86° 57′), Antimon (87° 7′), Wismut (87° 40′), Glaserit ($K_3 NaSO_4$) (88° 14′), Jarosit (88° 58′), Alunit (89° 10′), Svanbergit (90° 35′), Beudantit (91° 18′), Zinnober (92° 37′), Quarz (94° 15′), Chabasit (94° 46′).

Unter den künstlichen chemischen Verbindungen liessen sich zahlreiche weitere Beispiele auffinden.

Auch der Phosphor scheint in seiner metallischen Modifikation nach Hittorf in würfelähnlichen Rhomboëdern aufzutreten.

Gegenüber der Thatsache des häufigen Auftretens des hexagonalen Systemes unter den Elementen und des würfelähnlichen Rhomboëders (oder des damit übereinstimmenden Axenverhältnis $1 : \sqrt{\frac{3}{2}}$) unter den Krystallformen dieses Systemes, glaube ich also, dass das Ziehen von Schlüssen aus der bei einer Modifikation eines Elementes nachgewiesenen Zugehörigkeit zu dieser Form oder Axenverhältnis nur mit Vorsicht erlaubt ist, weil hier immer der Zufall noch eine grosse Rolle spielen kann, und dass solche Schlüsse nur in zweiter Linie in Betracht kommen, also z. B. zur Bestätigung einer Isomorphie, die an anderen Verbindungen des Elementes, z. B. an Salzen seiner Säuren (bei welchen wegen der viel grösseren Möglichkeit, dass allerlei Krystallsysteme und Axenverhältnisse vorkommen können ohne besondere Bevorzugung einzelner, der Zufall mehr ausgeschlossen ist), gut nachgewiesen ist.

Ich gestehe jedoch, dass dann auch der von mir früher angeführte Grund der Übereinstimmung des hexagonalen Tellurs mit den hexagonalen Platinmetallen wegfällt. Es hat dieser ebenso wenig Beweiskraft, wie die Übereinstimmung des hexagonalen Tellurs mit der hexagonalen Modifikation des Selen. Ich muss jedoch bemerken, dass dieser Beweisgrund auch von mir nur als Argument zweiten Ranges benutzt ist, in-

---

die Bemerkung, dass die Elemente gern regulär oder hexagonal krystallisieren und glaubt hierin einen Zusammenhang mit ihrer einfachen Zusammensetzung zu erblicken.

dem ich den Hauptgrund in das Nichtisomorphsein des Kaliumtellurats mit dem Kaliumseleniat und der Isomorphie von Kaliumchlorotellurat mit Kaliumchloroplatinat erblicke.

Was nun den zweiten von Herrn Muthmann angeführten Grund betrifft, den geringen Selengehalt (6%) der natürlichen Tellurkrystalle, so möchte ich ausdrücklich darauf hinweisen, dass der chemische Nachweis einer derartigen Beimischung in einem metallischen, also vollkommen undurchsichtigen Körper kein Beweis für isomorphe Mischung ist. — Jedem ist es bekannt, dass Mineralien oft zahlreiche Einschlüsse führen, wie die mikroskopische Untersuchung ihrer Dünnschliffe gelehrt hat. Bei den undurchsichtigen Metallen und Erzen werden derartige Verunreinigungen, obwohl sie schwer zu sehen sind, durchaus nicht weniger auftreten, als bei den durchsichtigen. Man braucht nur die natürlich vorkommenden Metallsulfide und -arsenide anzuschleifen und nach Ätzung mit schwachen Säuren in auffallendem Lichte unter dem Mikroskop zu betrachten, um sogar bei ausgezeichnet krystallisierten Erzen die oft staunenswerte Inhomogenität ihrer Substanz klar zu legen (wie z. B. Baumhauer beim Speisskobalt that) und sofort die Überzeugung zu gewinnen, wie ungeeignet solche undurchsichtige Körper, wie sie in der Natur vorkommen, zur Entscheidung solcher äusserst delikaten Fragen sind, wie das Auftreten oder Fehlen von echter Isomorphie.

Dass aber gerade die von Foullon analysierten hexagonalen Tellurkrystalle von Faczebaja sehr stark verunreinigt waren, ergiebt sich daraus, dass sie ausser den 81·3% Tellur und 5·8% Selen noch 12·4% Eisenkies und 1·1% Quarz enthielten. — Wenn man nun felsenfest an die Isomorphie von Tellur und Selen glaubt, ist nichts leichter, als das FeS_2 und das SiO_2 als mechanische Beimischung, dagegen das Selen als innig isomorph mit dem Tellur gemischt anzunehmen. — Wenn man jedoch auf Grund von Beobachtungen an reinen durchsichtigen Salzen an der Isomorphie von *Se* und *Te* zweifelt, kann man sich nicht mit dieser Interpretierung der Analysenresultate zufrieden geben, und sieht nicht ein, warum das Selen nicht ebenfalls als mechanische Beimischung (entweder in der Form von metallischem Selen oder in der einer Verbindung, z. B. $TeSe_2$, entsprechend TeS_2) im Tellur vorkommt.

Ich kann also dem Vorkommen des Selens in diesen äusserst stark verunreinigten Tellurkrystallen keine entscheidende Kraft in der schwebenden Frage zuerkennen[1]).

[1]) Ich will noch nebenbei darauf hinweisen, dass sehr oft, besonders bei Mineralien, das Auftreten guter Krystalle kein Bürge der Reinheit ist. Ich brauche

Ich will noch an ein paar Beispielen zeigen, zu welchen merkwürdigen Schlussfolgerungen man kommen würde, wenn man bloss aus Analysenresultaten undurchsichtiger Metalle ohne Kontrolle an ihrem durchsichtigen und chemisch rein dargestellten Salze über Vorhandensein oder Fehlen von Isomorphie schliessen würde.

Bekanntlich kommt Spiegeleisen, welches viele andere Körper, wie *C, P, Si, Mn*, enthält, oft in schönen Krystallen vor. Man interpretiert die Analysenresultate natürlich so, dass man erstere drei Elemente als verbunden mit *Fe* betrachtet und als Einschlüsse im metallischen Eisen auffasst, während das Mangan als isomorphe Mischung angenommen wird, so dass, gesetzt dass man Gusseisenkrystalle durchsichtig erhalten könnte, man die drei ersten als (entweder regelmässig oder unregelmässig geordnete) Einschlüsse sehen würde, das Mangan jedoch, welches mit dem Eisen innig gemischt und dilut verteilt vorkommen würde, nicht. Man soll aber nicht vergessen, dass derartige Schlüsse gemacht sind, nachdem man das Nichtisomorphsein von *C, P, Si* mit *Fe* und das Isomorphsein von *Mn* mit *Fe* an durchsichtigen, chemisch reinen Krystallen (wie z. B. im letzten Falle an den Sulfaten oder an den Doppelsulfaten mit K_2SO_4) richtig beobachtet hat. — Sobald ich aber an der Isomorphie des Eisens und Mangans zu zweifeln anfinge, würde auch die isomorphe Mischung dieser Metalle im Spiegeleisen sofort fraglich werden. Man kann die Entscheidung, ob Isomorphie besteht oder nicht, also nicht aus dem Auftreten des Eisens in Krystalle und dem Nachweis seiner Beimischungen ableiten.

Ein anderes Beispiel liefert uns das in der Natur vorkommende metallische Wismut. Es enthält dies gewöhnlich einige Prozente Arsen, Schwefel und Tellur [1]). — Alle drei Beimischungen werden als mechanische Verunreinigung und nicht als isomorph mit dem *Bi* gemischt aufgefasst.

nur auf die zahlreichen, prachtvoll krystallisierenden und zugleich stark verunreinigten Mineralien wie Pyroxen, Staurolith, Leucit etc. hinzuweisen, welche oft von Einschlüssen strotzen. Erst in der letzten Zeit ist es der Mineralchemie gelungen, durch sorgfältiges Fraktionieren in schweren Flüssigkeiten und mikroskopische Prüfungen der hierbei erhaltenen Produkte, die optisch völlig reine Substanz zu isolieren. — Leider lassen uns bei Erzen und Metallen die beiden vortrefflichen Mittel (das erstere wegen der zu grossen Schwere, das zweite wegen der Undurchsichtigkeit) im Stich, und können wir hier nur durch mehr oder weniger erlaubte Spekulationen die Analysen deuten. — Ein auffallendes Beispiel bieten z. B. die äusserst schwankenden Analysenresultate des Tetradymits (Tellurwismut), ein in den schönsten (rhomboëdrischen) Krystallen auftretendes Mineral.

[1]) Das gediegene Wismut von Illampa (Bolivia) enthält nach Forbes 5·09% Tellur, 0·38% *As*; ein Wismut von Cumberland nach Rammelsberg 6,73% *Te* und 6,43% *S*.

Jedoch auch dies ist keine Beobachtung, sondern ein (jedenfalls sehr berechtigter) Schluss, aus den Resultaten, welche die im Laboratorium rein dargestellten Produkte der betreffenden Körper uns liefern, abgeleitet. — Wie gefährlich jedoch wäre es, wenn man z. B. nur aus dem Tellurgehalt des natürlichen Wismuts auf Isomorphismus zwischen *Te* und *Bi* schliessen wollte[1])!

Wie man sieht, kann man also wohl bei undurchsichtigen Erzen und Metallen die vorher an künstlich dargestellten, klaren und reinen Verbindungen gewonnenen Ansichten anwenden, aber nicht das umgekehrte ist erlaubt und jedenfalls erst recht nicht, wenn die Untersuchung der im Laboratorium rein dargestellten Produkte (wie z. B. in unserem Fall) hiermit im Streite scheint.

Gegenüber dem nach meiner Ansicht sehr wichtigen Fehlen des Isomorphismus zwischen Kaliumtellurat und Kaliumseleniat hat das Auftreten einiger Prozente Selen in einem stark verunreinigten undurchsichtigen Metall keinen Wert, ebensowenig wie der Nachweis des hexagonalen Systems an den Krystallen der metallischen Modifikation des Selens.

Was den von Herrn Muthmann zuletzt angeführten Grund betrifft, dass keine isomorphen Mischungen von Tellur und Platin bekannt sind, so kann ich hierin keinen besonderen Wert erblicken. So viel mir bekannt, kommt Tellur nicht in Platinlagerstätten vor. Künstlich sind derartige Mischungen auch nicht dargestellt. — Auf ähnliche Weise konnte man auch behaupten, dass Kobalt und Nickel nicht, wie jetzt angenommen, in dem periodischen Systeme zu den Platinmetallen gehören, weil auch hier noch keine isomorphe Mischung nachgewiesen ist.

Ich will jedoch ausdrücklich betonen, dass ich nur die Möglichkeit der Zugehörigkeit des Tellurs zu den tetravalenten Metallen annehme, und dass diese mir nicht geringer erscheint, als die bis jetzt angenommene Stellung des *Te* zu dem Schwefel und Selen. Der strenge Beweis (wenn dieser überhaupt zu geben ist) fehlt vorläufig noch. — Jeder Leser kann also auf Grund des von mir oben Angeführten selbst entscheiden, welche Stellung den Vorzug verdient.

---

[1]) Wie merkwürdig einem eine derartige Isomorphie wegen dem grundverschiedenen chemischen Charakter des *Te* und *Bi* auch klingt, so ist es dennoch Thatsache, dass einige Forscher dies vermuten aus dem sehr schwankenden Tellurgehalt des Tetradymits (s. z. B. Naumann-Zirkel, Mineralogie, 12. Aufl. 1885, S. 305). Obwohl ich mich natürlich durchaus nicht mit einem Isomorphismus zweier derartiger, chemisch völlig abweichender Elemente vereinigen kann, führe ich es nur an als Beispiel, wie leicht man mit der Interpretation der Analysen solcher undurchsichtiger Erze zu Fehlschlüssen kommen kann.

Über die Löslichkeit von Doppelverbindungen. I.

Von

Robert Behrend.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1892.)

Wenn eine chemische Verbindung in zwei Bestandteile zerfällt und bei derselben Temperatur aus diesen wieder entsteht, so findet Gleichgewicht zwischen den beiden Reaktionen statt, wenn die Bedingung $Cu = C_1 u_1 u_2$ erfüllt ist, wo u die wirksame Menge der Verbindung, u_1 und u_2 die wirksamen Mengen der Bestandteile, C und C_1 die Geschwindigkeiten des Zerfalls und der Wiederbildung der Verbindung aus den Bestandteilen bedeuten. Wenn ein fester Körper in zwei gleichvolumige gasförmige zerfällt, so wird u konstant und wir erhalten für den Gleichgewichtszustand die Beziehung $\frac{Cu}{C_1} = u_1 u_2 =$ konstant. Die Gültigkeit des Gesetzes ist für diesen Fall an mehreren Beispielen nachgewiesen. Ganz dasselbe Gesetz muss aber auch bestehen, wenn sich ein fester Körper bei der Lösung in zwei Moleküle seiner Bestandteile dissociiert. Das Produkt der in der Lösung befindlichen wirksamen Mengen der Bestandteile muss bei derselben Temperatur konstant sein, gleichviel welcher der Bestandteile im Überschuss vorhanden ist. Vorausgesetzt, dass die von van't Hoff entdeckte Anwendbarkeit der Gasgesetze auf Lösungen statthaft ist, müssen die wirksamen Mengen den in der Volumeinheit der Lösung befindlichen molekularen Mengen der Bestandteile proportional sein. Eine experimentelle Untersuchung dieser Beziehungen würde demnach gleichzeitig einen weiteren Prüfstein für die Gültigkeit des van't Hoffschen Gesetzes liefern.

Für eine solche Untersuchung fand ich gelegentlich einer gemeinschaftlich mit E. König durchgeführten Arbeit über die Alkylderivate des Hydroxylamins[1]) ein bequemes Material.

Der bei 118° schmelzende Benzyläther des Isoparanitrobenzaldoxims und der isomere bei 106° schmelzende Paranitrobenzyläther des Iso-

[1]) Annalen der Chemie **263**, 175 ff.

benzaldoxims vereinigen sich im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zu einer bei 93—94° schmelzenden Doppelverbindung.

Die Molekulargewichtsbestimmung der Doppelverbindung ergab[1]), dass dieselbe in Eisessiglösung bei 16° ganz oder nahezu vollständig dissociiert ist.

Molekulargewicht berechnet	Gefunden	
512	268·7	282.

Die zu beschreibenden Versuche sind mit Lösungen in neunzigprozentigem Alkohol angestellt. Eine direkte Bestimmung des Dissociationsgrades der alkoholischen Lösung bei den Versuchstemperaturen liess sich nicht durchführen, da die für ähnliche Fälle geeignete Methode von Will und Bredig bei dem hohen Molekulargewicht und der geringen Löslichkeit der Verbindung nicht hinreichend genaue Resultate liefern dürfte. Da jedoch nach Beckmanns Versuchen Alkohol in derselben Weise dissociierend zu wirken pflegt wie Eisessig, und sich auch aus den Löslichkeitsbestimmungen selbst, wie weiter unten gezeigt werden wird, dasselbe schliessen lässt, so darf man mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass die Verbindung auch unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nahezu vollständig dissociiert war. Für die Temperatur des siedenden Alkohols wurde dies noch mit Hilfe des Beckmannschen Apparates nachgewiesen.

Konstante des absoluten Alkohols 11·5.

Alkohol	Substanz	gel. in 100 Alkohol	Erhöhung	Mol. gew. gef.	Mol. gew. ber.
11·5	0·2521	2·19	0·094	268	512
11·5	0·4991	4·34	0·183	273	
11·5	0·9082	7·90	0·303	299	

Für die ersten Versuchsreihen (bei 0°) bin ich meinem früheren Schüler, Herrn Dr. E. König, zu Dank verpflichtet; dieselben haben leider keine brauchbaren Resultate geliefert, aber wenigstens gezeigt, dass man die Lösungen lange Zeit, mindestens etwa acht Tage, bei möglichst konstanter Temperatur erhalten muss, um den endgültigen Gleichgewichtszustand abzuwarten. Ich habe die Versuche neuerdings wieder aufgenommen und in folgender Weise durchgeführt.

Die zu untersuchenden Substanzen wurden in gut verschliessbaren Flaschen in warmem neunzigprozentigem Alkohol gelöst und zwar in solchen Mengen, dass sich beim Abkühlen der Lösungen sehr bedeutende Mengen der Körper, mit denen die Lösung gesättigt werden sollte, ab-

[1]) a. a. O. S. 204.

schieden. Die Flaschen wurden nebst einem Thermometer, das $^1/_5{}^0$ zu schätzen erlaubte, in einer Holzkiste in Heu und Flanell verpackt unter zeitweiligem Umschütteln in einem Raume von möglichst gleichmässiger Temperatur aufbewahrt. Nach Ablauf einer geeigneten Zeit wurden gleichzeitig je ca. 15 ccm der einzelnen Lösungen entnommen, in tarierte Kölbchen filtriert und gewogen. Alle Gefässe waren durch längeres Verweilen in demselben Raume auf die Versuchstemperaturen gebracht.

Die Lösungen wurden dann bei etwa 60° im Luftstrome verdunstet und im gewogenen Rückstande das Nitrobenzylisobenzaldoxim im wesentlichen nach der in den Annalen der Chemie **263**, 205 angegebenen, weiter unten näher zu beschreibenden Methode, das Benzylisonitrobenzaldoxim aus der Differenz bestimmt.

Um den häufigen Gebrauch der langen Namen zu vermeiden, soll im folgenden das Benzylisonitrobenzaldoxim mit α, das Nitrobenzylisobenzaldoxim mit β, das Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim mit N bezeichnet werden.

Versuchsreihe A. $t = 9{\cdot}4^0$

In je 70 cbcm 90 % Alkohol wurden am 4. Nov. gelöst:

I. 2.1 g α.
II. 4 g β.
III. Je 2·1250 g α und β.
IV. 2·9 g α und 1·7 g β.
V. 1·7 g α und 4·0 g β.

Die Lösungen wurden in einem Keller aufbewahrt, über dessen Temperatur die folgende Tabelle Auskunft giebt.

6.	Nov.	früh	9·8°	12.	Nov.	früh	9·4°
6.	„	abds.	9·8°	13.	„	„	9·6°
7.	„	früh	9·8°	14.	„	„	9·6°
7.	„	abds.	9·8°	15.	„	„	9·8°
9.	„	früh	9·4°	17.	„	„	10·0°
10.	„	„	9·4°	17.	„	abds.	10·4°
10.	„	abds.	9·8°	18.	„	früh	10·4°
11.	„	früh	9·4°	19.	„	„	10·4°

Am 11. November wurden in je 15 ccm der fünf Lösungen der Gesamtgehalt an gelöster Substanz bestimmt. Die Rückstände der Proben III, IV und V wurden mit je 20 ccm neunzigprozentigem Alkohol, der zuvor mit Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim gesättigt war, übergossen, zu III und IV je 0·1 g, zu V 0·21 g Paranitrobenzaldehyd gefügt, die Lösungen nahezu zum Sieden gebracht und mit je 4 Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt.

Das Nitrobenzylisobenzaldoxim setzt sich unter diesen Umständen mit dem Nitrobenzaldehyd zu Benzaldehyd und Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim um.

$$C_6H_4NO_2CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{N - CH} - C_6H_5 + C_6H_4NO_2COH =$$

$$C_6H_4NO_2CH_2 - \underset{\diagdown O \diagup}{N - CH} \cdot C_6H_4NO_2 + C_6H_5COH \cdot$$

Letzterer Körper ist in Alkohol fast unlöslich und scheidet sich bereits in der Hitze zum grössten Teile aus.

Nach dem Erkalten (ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde) wurde das Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim auf einem Wittschen Filter abgesaugt, mit ca. 20 ccm neunzigprozentigem Alkohol (ebenfalls mit Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim gesättigt) und dann mit etwas Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die Verbindung zieht sich beim Absaugen zu einem äusserst leichten Filz zusammen, der sich nach dem Trocknen völlig zusammenhängend vom Filter abheben lässt, so dass man letzteres nicht mit zu wägen braucht. Aus der Menge des Niederschlages erhält man die Menge des Nitrobenzylisobenzaldoxims durch Multiplikation mit 0·8505.

Die Begründung einer an den gefundenen Werten angebrachten unwesentlichen Korrektur folgt nach Mitteilung der Analysen.

Da es sich im vorliegenden Falle um Massenwirkungen handelt, so hätten eigentlich die in gleichen Volumen der Lösung enthaltenen Mengen der gelösten Stoffe berechnet werden müssen; da aber bei den geringen in Frage kommenden Konzentrationsunterschieden die spezifischen Gewichte der Lösungen sehr wenig verschieden sein werden, so habe ich mich damit begnügt, den Gehalt in 100 Gewichtsteilen der Lösung zu berechnen.

Lösung I. 12·75 g hinterliessen 0·1479 g α.
100 Teile enthalten 1·16 Teile α.

Lösung II. 11·73 g hinterliessen 0·2538 g.
100 Teile enthalten 2·16 Teile β.

Lösung III. 12.67 g hinterliessen 0·3150 g
und gaben 0·1888 g N entsprechend 0·1606 β
anstatt 0·1575 β

100	Teile	enthalten	2·49 Teile	
100	„	„	1·25 α	
100	„	„	1·25 β	$\alpha \cdot \beta = 1·56$.

Lösung IV. 10·595 g hinterliessen 0·2616 g
und gaben 0·1585 N
entsprechend 0·1348 β korrigiert 0·1318
100 Teile enthalten 2·47 Teile
100 „ „ 1·20 α korr. 1·23 $\alpha \cdot \beta = 1·52$
100 „ „ 1·27 β „ 1·24 korr. 1·52

Lösung V. 11·885 g hinterliessen 0·3538 g
und gaben 0·3133 N entsprechend 0·2665 β
korr. 0·2645 β
100 Teile enthalten 2·98 Teile
100 „ „ 0·74 T. α; korr. 0·75 $\alpha \cdot \beta = 1·65$
100 „ „ 2·24 „ β; „ 2·23 korr. = 1·67.

Versuchsreihe B. $t = 10·4^{\circ}$.

Am 18. November wurden von den Lösungen wieder je 15 ccm entnommen und analysiert. β wurde dieses mal auch in Lösung II bestimmt unter Zusatz von 0·25 g Nitrobenzaldehyd.

Lösung I. 12·33 g hinterliessen 0·1458 g.
100 Teile enthalten 1·18 α

Lösung II. 12·30 g hinterliessen 0·2692 g
und gaben 0·3102 N entsprechend 0·2638 β
anstatt 0·2692 β.
100 Teile enthalten 2·19 β.

Lösung III. 11·82 g hinterliessen 0·3004 g.
und gaben 0·1790 N entsprechend 0·1522 β
berechnet 0·1502 β.
100 Teile enthalten 2·54
100 „ „ 1·27 α
100 „ „ 1·27 β $\alpha \cdot \beta = 1·61$.

Lösung IV. 11·38 g hinterliessen 0·3004 g
und gaben 0·1717 N entsprechend 0·1460 β
korr. 0·1430 β.
100 Teile enthalten 2·64 Teile
100 „ „ 1·38 T. α
100 „ „ 1·26 „ β $\alpha \cdot \beta = 1·74$.

Lösung V. 12·34 g hinterliessen 0·3754 g
und gaben 0·3348 N entsprechend 0·2847 β
korr. 0·2827 β.
100 Teile enthalten 3·04 Teile
100 „ „ 0·75 T. α
100 „ „ 2·29 „ β $\alpha \cdot \beta = 1·72$.

Am 21. November wurden den Lösungen noch je 20 ccm neunzigprozentiger Alkohol zugesetzt. Nachdem bis zur völligen Lösung erwärmt war, wurden die Flaschen in einen Raum von etwas höherer Temperatur gebracht, die allerdings nicht so konstant erhalten werden konnte.

21.	Nov.	früh	16·8°	28.	Nov.	früh	15·2°
23.	„	„	15·8°	30.	„	„	13·8°
23.	„	abds.	15·8°	1.	Dez.	„	13·6°
24.	„	früh	15·8°	1.	„	abds.	13.4°
24.	„	abds.	15·8°	2.	„	früh	14·2°
25.	„	früh	16·0°	2.	„	abds.	13·6°
26.	„	„	15·8°	3.	„	früh	14·6°
27.	„	„	13·8°	3.	„	abds.	14·0°
27.	„	abds.	14·2°	4.	„	früh	13·6°

Am 25. November wurden wieder Proben analysiert. Die Verdampfungsrückstände wurden diesmal in je 25 ccm Alkohol (mit *N* gesättigt) gelöst, zu II und V je 0·3 g, zu III und IV je 0·15 g Nitrobenzaldehyd gesetzt.

Es zeigte sich, dass nach viertägigem Stehen der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war, trotzdem gerade in diesen Tagen die Temperatur sehr gleichmässig gewesen war. Namentlich machte sich dies bei Lösung V bemerkbar, welche auch bei 0°, den Versuchen von König zufolge, stark abweichende Resultate ergeben hatte, während die Lösungen III und IV, entsprechend ihrer nahezu identischen Zusammensetzung, hier wie bei 0° bereits ziemlich befriedigende Resultate gaben.

Versuchsreihe C. $t = 16°$.

Lösung I. 11·79 g hinterliessen 0·1789 g.
100 Teile enthalten 1·52 g α.

Lösung II. 11·845 g hinterliessen 0·3271 g
und gaben 0·3784 *N* entsprechend 0·3218 β
anstatt 0·3271 β.
100 Teile enthalten 2·76 β.

Lösung III. 12·355 g hinterliessen 0·4035 g
und gaben 0·2433 *N* entsprechend 0·2069 β
anstatt 0·2018 β.
100 Teile enthalten 3·27
100 „ „ 1·64 α
100 „ „ 1·64 β. $\alpha \cdot \beta = 2·69$.

Lösung IV. 11·905 g hinterliessen 0·3999 g
und gaben 0·2317 N entsprechend 0·1971 β
korr. 0·1941 β.
100 Teile enthalten 3·36 Teile
100 „ „ 1·73 α
100 „ „ 1·63 β. $\alpha \cdot \beta = 2·82$.

Lösung V. 12·29 g hinterliessen 0·4988 g
und gaben 0·4243 N entsprechend 0·3609 β
korr. 0·3589 β.
100 Teile enthalten 4·06 Teile
100 „ „ 1·14 α
100 „ „ 2·92 β. $\alpha \cdot \beta = 3·33$.

Am 4. Dezember wurde wieder analysiert. Die Temperatur hatte während der letzten sieben Tage mit einer kleinen Ausnahme zwischen 13·6° und 14·6° geschwankt.

Versuchsreihe D. $t = 14°$ (13·6 bis 14·6°).

Lösung I. 11·20 g hinterliessen 0·1584 g
100 Teile enthalten 1·41 α.

Lösung II. 11·71 g hinterliessen 0·3042 g
und gaben 0·3479 N entsprechend 0·2959 β
anstatt 0·3042 β.
100 Teile enthalten 2·60 β.

Lösung III. 11·78 g hinterliessen 0·3561 g
und gaben 0·2083 N entsprechend 0·1772 β
anstatt 0·1781 β.
100 Teile enthalten 3·02
100 „ „ 1·51 α
100 „ „ 1·51 β. $\alpha \cdot \beta = 2·28$.

Lösung IV. 11·54 g hinterliessen 0·3569 g
und gaben 0·2036 N entsprechend 0·1732 β
korr. 0·1702 β.
100 Teile enthalten 3·09
100 „ „ 1·62 α
100 „ „ 1·47 β $\alpha \cdot \beta = 2·38$.

Lösung V. 12·11 g hinterliessen 0·4400 g
und gaben 0·3866 N entsprechend 0·3288 β
korr. 0·3268 β.
100 Teile enthalten 3·63
100 „ „ 0·93 α
100 „ „ 2·70 β $\alpha \cdot \beta = 2·51$.

Bevor aus den Versuchen weitere Schlüsse gezogen werden können, muss die Genauigkeit der Analysen kurz erörtert werden.

Die Bestimmung der Gesamtlöslichkeit dürfte auf ein bis zwei Einheiten in der zweiten Dezimale genau sein, da die Wägefehler wohl 1—2 mg sicher nicht übersteigen.

Die Genauigkeit der Bestimmung von β ergiebt sich aus den mitgeteilten Analysen der Rückstände der Lösungen II und III. Dieselben zeigen, dass unter den eingehaltenen Bedingungen die Bestimmungen in II stets etwas zu niedrig, in III etwas zu hoch ausfallen. Auf die Ursachen dieser Erscheinung, welche sich aus den der Bestimmung zu Grunde liegenden Reaktionen leicht erklären lassen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da es sich zunächst nur darum handelt, den wahrscheinlichen Fehler in jedem Falle festzustellen.

Zu diesem Zwecke und um zugleich zu erfahren, ob die aus Lösung II und III auskrystallisierten Körper dieselbe Zusammensetzung wie die in Lösung befindlichen besässen, wurden die aus diesen Lösungen abgeschiedenen Krystalle analysiert.

1. Krystalle aus Lösung II (β).
   0·2923 g in 25 ccm Alkohol gelöst, mit 0·3 g Nitrobenzaldehyd versetzt und mit 4 Tropfen Salzsäure gefällt, gaben 0·3394 N entsprechend 0·2887 β.

---

2. Doppelverbindung aus Lösung III abgeschieden. F. P. 93—94°
   Analysiert wie unter 1., nur 0·15 g Nitrobenzaldehyd zugesetzt.
   0·3798 g gaben 0·2282 N entsprechend 0·1941 β
   anstatt 0·1899 β.

Die Abweichungen von den berechneten Werten stimmen mit den gelegentlich der Löslichkeitsbestimmungen gefundenen überein, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Lösung II.	Differenz:	
Reihe B.	— 5·4 mg	Mittel — 6·4 mg; nach Ausmerzung des Wertes D — 4·8 mg.
„ C.	— 5·3 „	
„ D.	— 8·3 „	
Versuch 1)	— 3·7 „	

Lösung III.	Differenz:	
Reihe A.	+ 3·1 mg	Mittel + 2·8 mg; nach Ausmerzung von D + 3·6 mg.
„ B.	+ 2·0 „	
„ C.	+ 5·1 „	
„ D.	— 0·9 „	
Versuch 2)	+ 4·2 „	

Abweichung vom Mittel im extremen Fall 4·5 mg, in den übrigen höchstens 1·6 mg.

Um auch über den wahrscheinlichen Fehler bei der Analyse der Rückstände der Lösungen V ein Urteil zu gewinnen, wurden zwei Gemische von deren Zusammensetzung analysiert.

3. 0·3043 g β und 0·1 g α in 25 ccm Alkohol gelöst. Nitrobenzaldehyd 0·3 g.
   Gefunden 0·3594 N
   entspr. 0·3056 β Diff. + 1·3 mg.

---

4. 0·2904 g β und 0·1 g α.
   Gefunden 0·3456 N
   entspr. 0·2939 β Diff. + 3·5 mg.

Auf Grund dieser Resultate sind von den gefundenen Werten von β in den Lösungen V 2 mg in Abzug gebracht, in den Lösungen IV, die in ihrer Zusammensetzung von den Lösungen III kaum abweichen, 3 mg.

Die korrigierten Werte, die bei der Berechnung von $\alpha \cdot \beta$ benutzt sind, dürften nur ausnahmsweise um mehr als 2 mg falsch sein, die Löslichkeit von β demnach bis auf zwei Einheiten der zweiten Dezimale richtig bestimmt sein. Die Werte für die Löslichkeit von α sind aus der Differenz bestimmt. Da sich die Fehler hier summieren können, so sind in ungünstigen Fällen Fehler von 3—4 Einheiten der zweiten Dezimale zu erwarten.

Die Werte von $\alpha \cdot \beta$ dürften sonach, soweit analytische Fehler in Frage kommen, bis auf höchstens etwa fünf Einheiten der zweiten Dezimale genau sein.

Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, übersteigt die Abweichung der Produkte $\alpha \cdot \beta$ von einander diese Werte wesentlich; doch kommt hier, abgesehen von den analytischen Fehlern, in Betracht, dass der Eintritt des Gleichgewichtes sehr lange Zeit in Anspruch nimmt, theoretisch sogar unendlich lange Zeit, und dass es nicht möglich war, die Temperatur auf längere Zeit völlig konstant zu erhalten. Eine Schwankung der Temperatur von 1° aber bedingt eine Änderung des Produktes $\alpha \cdot \beta$ von etwa $1\frac{1}{2}$ Einheiten in der ersten Dezimale. Man darf daher wohl annehmen, dass das Gesetz $\alpha \cdot \beta =$ konst. in erster Annäherung als gültig erwiesen ist.

Nr.	Reihe A. $t = 9.4^0$			Reihe B. $t = 10.4^0$			Reihe D. $t = 14^0$		
	α	β	$\alpha \cdot \beta$	α	β	$\alpha \cdot \beta$	α	β	$\alpha \cdot \beta$
III.	1·25	1·25	1·56	1·27	1·27	1·61	1·51	1·51	2·28
IV.	1·23	1·24	1·52	1·38	1·26	1·74	1·62	1·47	2·38
V.	0·75	2·23	1·67	0·75	2·29	1·72	0·93	2·70	2·51

Die erhaltenen Zahlen bieten aber in anderer Beziehung etwas auffälliges. Alle Versuchsreihen zeigen nämlich übereinstimmend, dass das Benzylisonitrobenzaldoxim (α) in reinem Alkohol schwerer löslich als in Gestalt der Doppelverbindung, während bei allen bisher bekannten Doppelverbindungen die Löslichkeit des am schwersten löslichen Bestandteiles geringer ist, als dessen Löslichkeit für sich allein. Diese Erscheinung würde sich durch die Annahme erklären lassen, dass die Doppelverbindung in der Lösung nicht vollständig dissociiert ist. Vorausgesetzt, dass die Dissociationstendenz der Doppelverbindung gross genug ist, um dies zu gestatten, würde sich die Lösung mit freiem Benzylnitrobenzaldoxim sättigen, und es würde dann noch diejenige Menge hinzukommen, welche in Form der nichtdissociierten Doppelverbindung löslich ist. Die direkten Molekulargewichtsbestimmungen gestatten nicht, diese Frage zu entscheiden. Wenn auch die etwas zu hoch gefundenen Zahlen für die Annahme grösserer Molekularkomplexe sprechen, so liegen die Abweichungen doch innerhalb der Versuchsfehler. Doch dürften sich aus den Löslichkeitsbestimmungen selbst Schlüsse in dieser Richtung ziehen lassen. Wäre die Doppelverbindung in der Lösung vollständig dissociiert, so sollte man annehmen, dass, wenn einer der Bestandteile im Überschusse vorhanden ist, sich dieser in der Lösung in derselben Menge befände, wie in reinem Alkohol. Ist aber ein Teil der Doppelverbindung in nichtdissociiertem Zustande in der Lösung vorhanden, so sollte die Lösung erstens die Menge des betreffenden Bestandteiles enthalten, welche der nichtdissociierten Doppelverbindung entspricht, und zweitens diejenige Menge, welche in reinem Alkohol löslich ist. Man würde also die in ersterer Form vorhandene Menge eines jeden Bestandteiles finden, wenn man die in reinem Alkohol lösliche Menge desselben von der Menge, welche sich in der Lösung der Doppelverbindung befindet, abzieht, vorausgesetzt, dass der betreffende Bestandteil im Überschuss vorhanden ist. Hierfür bietet jede Versuchsreihe zwei Paare von Daten.

Die in Gestalt der nichtdissociierten Doppelverbindung gelöste Menge von α findet man aus $\alpha_{IV} - \alpha_{I}$[1]), die entsprechende Menge von β aus $\beta_{V} - \beta_{II}$.

Die gefundenen Mengen von α und β müssen, da die Doppelverbindung gleiche Mengen der isomeren Bestandteile enthält, natürlich gleich sein, und ihre Summe stellt die Löslichkeit der nichtdissociierten Doppelverbindung in Alkohol dar.

---

[1]) Die Zahlen bedeuten die Nummern der Lösungen.

Im vorliegenden Falle erhält man auch aus $\alpha_{III} = \alpha_{I}$ dasselbe Resultat, d. h. es ist in der Lösung der reinen Doppelverbindung neben der als Doppelverbindung gelösten Menge von α ebenso viel davon enthalten, wie in der Lösung in reinem Alkohol. Es ist das der Maximalwert, welcher nur dann erreicht werden kann, wenn die Dissociationstendenz der Doppelverbindung gross genug ist, um dies zu gestatten.

Die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte stimmen in Anbetracht, dass sich hier alle Versuchsfehler summieren, so gut überein, dass man der gemachten Annahme einige Wahrscheinlichkeit zuerkennen möchte.

Versuchsreihe A.

			Mittel	Löslichkeit der Doppelverbindung $= \delta$.
$\alpha_{III} = 1·25$	$\alpha_{IV} = 1·23$	$\beta_{V} = 2·24$		
$\alpha_{I} = 1·16$	$\alpha_{I} = 1·16$	$\beta_{II} = 2.16$		
Diff. 0·09	0·07	0·08	0·08	0·16

Reihe B.

$\alpha_{III} = 1·27$	$\alpha_{IV} = 1·38$	$\beta_{V} = 2·29$		
$\alpha_{I} = 1·18$	$\alpha_{I} = 1·18$	$\beta_{II} = 2·19$		
0·09	0·20	0·10	0·13	0·26

Reihe D.

$\alpha_{III} = 1·51$	$\alpha_{IV} = 1·62$	$\beta_{V} = 2·70$		
$\alpha_{I} = 1·41$	$\alpha_{I} = 1·41$	$\beta_{II} = 2·60$		
0·10	0·21	0·10	0·13	0·26

Die entsprechenden Werte der Reihe C, bei der der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war, sind:

0·12	0·21	0·16	0·16	0·32

Hieraus würde sich ergeben, dass die Doppelverbindung in der alkoholischen Lösung nur zu 90—93 % dissociiert ist.

In diesem Falle kann man aber in der Gleichung $\frac{Cu}{C_1} = u_1 \cdot u_2$ für u_1 und u_2 nicht die direkt gefundenen Mengen von α und β einsetzen und ferner nicht ohne weiteres u, die Menge der nichtdissociierten Doppelverbindung, als konstant in Rechnung bringen. Im vorliegenden Falle aber ist die gelöste Doppelverbindung stets in Berührung mit der im festen Zustande abgeschiedenen; ihre Menge muss also, wie die einer jeden Substanz in ihrer gesättigten Lösung, bei konstanter Temperatur konstant sein. Um die Mengen von u_1 und u_2, deren Produkt konstant

sein soll, zu finden, muss man von den für α und β gefundenen Mengen die nichtdissociierten Anteile $\frac{\delta}{2}$, die sich aus vorstehender Tabelle ergeben, abziehen.

Reihe A. $t = 9{\cdot}4^{\circ}$.

Nr.	δ	$\alpha - \frac{\delta}{2}$	$\beta - \frac{\delta}{2}$	$\left(\alpha - \frac{\delta}{2}\right)\left(\beta - \frac{\delta}{2}\right)$
III.	0·16	1·17	1·17	1·37
IV.	0·16	1·15	1·16	1·33
V.	0·16	0·67	2·15	1·44

Reihe B. $t = 10{\cdot}4^{\circ}$.

Nr.	δ	$\alpha - \frac{\delta}{2}$	$\beta - \frac{\delta}{2}$	$\left(\alpha - \frac{\delta}{2}\right)\left(\beta - \frac{\delta}{2}\right)$
III.	0·26	1·14	1·14	1·30
IV.	0·26	1·25	1·13	1·41
V.	0·26	0·65	2·19	1·34

Reihe D. $t = 14^{\circ}$.

Nr.	δ	$\alpha - \frac{\delta}{2}$	$\beta - \frac{\delta}{2}$	$\left(\alpha - \frac{\delta}{2}\right)\left(\beta - \frac{\delta}{2}\right)$
III.	0·26	1·38	1·38	1·90
IV.	0·26	1·49	1·34	1·90
V.	0·26	0·80	2·57	2·06

Die Übereinstimmung der Produkte ist etwas besser, als ohne diese letzte Korrektur. Vor allem aber unterscheiden sich die Zahlen dadurch vorteilhaft von den in der unkorrigierten Tabelle gegebenen, dass sich die Abweichungen vom Mittel unregelmässiger auf die einzelnen Versuche verteilen, und demnach wahrscheinlich auf Versuchsfehler zurückzuführen sind.

Ich bin damit beschäftigt, die Pikrate des Naphtalins und des Phenantrens unter denselben Gesichtspunkten zu untersuchen.

Leipzig, I. chemisches Laboratorium der Universität.
11. Januar 1892.

Untersuchungen über die innere Reibung wässriger Natronsalzlösungen organischer Säuren.

Von

Carl Lauenstein.

Die Ausbeute an stöchiometrischen Beziehungen der inneren Reibung bei Flüssigkeiten war bei den Arbeiten früherer Forscher sehr gering, und ich verweise hier in Bezug auf die gewonnenen Resultate auf das Lehrbuch Ostwalds I. Teil, 3. Buch, Kap. 8. Reichhaltiger erwies sich die Ausbeute, als man anfing, nur äquivalente und verdünnte Lösungen zu untersuchen. J. Wagner[1]) fand bei Vergleich äquivalenter Lösungen von Nickel- und Kobaltsulfat und von Magnesium- und Zinksulfat annähernde gleiche innere Reibung. Besonders aber nahm man die Arbeiten über innere Reibung wieder auf, als es Arrhenius gelang, einen Ausdruck

$$\eta = A^n$$

für die Beziehungen zwischen Gehalt und Reibung aufzufinden. Vermittelst dieses Ausdrucks lässt sich nämlich aus den empirisch gefundenen Werten eine Konstante A berechnen, die unabhängig von der Konzentration ist und somit zum Vergleich der Reibungswerte verschiedener gelöster Körper dienen kann. R. Reyher[2]) untersuchte Normal-, Halbnormal-, Viertel- und Achtelnormallösungen einer Reihe anorganischer und organischer Säuren sowie deren Natronsalze. Seine Untersuchungen bestätigen, innerhalb gewisser Verdünnungen, die Gültigkeit der Arrheniusschen Exponentialformel. Weiter fand er, dass durch Substitution von H durch CH_3 und OH bei den Säuren die innere Reibung vergrössert wird, dasselbe geschieht bei den Salzen durch Substitution von H durch CH_3 und NO_2. Dagegen verkleinert die Substitution von H durch OH bei den Salzen die innere Reibung. Reyher

---

[1]) Wiedemanns Annalen **18**, 259. 1883.

[2]) Diese Ztschr. **2**, 744. 1888.

untersuchte nur eine kleine Anzahl organischer Verbindungen, aus der Reihe der Fettkörper wählte er die homologen Fettsäuren von Ameisensäure bis Valeriansäure, von den aromatischen Verbindungen untersuchte er nur drei: Benzoësäure, Salicylsäure und *m* Nitrobenzoësäure sowie deren Natronsalze. Es lag deshalb die Frage nahe, ob ein gesetzmässiger Zusammenhang zwischen Konstitution des gelösten Körpers und innerer Reibung auch durch Untersuchungen der Salzlösungen einer grösseren und umfassenderen Anzahl organischer Säuren sich nachweisen lasse.

Auf Veranlassung meines verehrten Lehrers Herrn Prof. Dr. W. Ostwald führte ich im hiesigen II. Chem. Laboratorium die experimentellen Untersuchungen in diesem Sinne aus. Im Verlauf dieser Arbeiten fand ich sowohl durch Herrn Prof. Dr. Ostwald als auch durch Herrn Dr. J. Wagner die freundlichste Unterstützung durch Rat und That, so dass ich nicht umhin kann, diesen Herren auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Das Untersuchungsmaterial wurde sowohl aus der Reihe der Methanderivate, als auch aus der Reihe der Benzolderivate genommen. Es wurden die Natronsalze homologer, gesättigter, ungesättigter, isomerer und verschiedenfach substituierter Säuren untersucht. Ebenso wurde der Einfluss der Substitution auf die Isomerie mit ins Auge gefasst.

Die Säuren selbst wurden mir durch die Herren Professoren Ostwald und Stohmann zur Verfügung gestellt, teils von mir selbst hergestellt. Was die Ausführungen der Untersuchungen anbetrifft, so ist in der Hauptsache folgendes zu erwähnen:

Bei meinen Untersuchungen wurde eine neue Anordnung des Ausflussrohres benutzt. An Stelle des früher von Ostwald angegebenen einfachen Kapillarrohres schlug mir derselbe ein U-Rohr, bestehend aus dem Kapillarrohr und einer etwas weiteren Kugelröhre, die zum Auffangen der ausgeflossenen Flüssigkeit diente, vor[1]). Der Apparat musste vermittelst einer kleinen Kapillarpipette gefüllt werden, damit man stets dasselbe Flüssigkeitsvolumen erhielt und somit stets bei demselben Flüssigkeitsdruck arbeitete. Die beschriebene Anordnung des Versuchsapparats hat verschiedene Vorteile. Die Versuchsflüssigkeit bleibt im Apparat, und somit kann man mit ein und derselben Flüssigkeitsmenge eine Reihe von Versuchen ausführen, ohne zwischen jedem einzelnen Versuche die Lösung vorwärmen zu müssen. Weiter fallen die ungemein störenden Verunreinigungen durch Staubteilchen fast vollständig

[1]) Ostwald, Lehrbuch I. Bd. 2. Aufl. S. 550.

weg, und man braucht zur Ausführung der Versuche kleine Flüssigkeitsmengen.

Die Versuchstemperatur betrug 25°, gemessen durch ein in $^1/_{100}$ Grade geteiltes Beckmannsches Thermometer. Die genaue und bequeme Einhaltung dieser Temperatur wurde durch einen sogenannten Präzisionshahn ermöglicht, welcher die das Bad erwärmende Gasflamme regulierte. Die Durchlaufszeit wurde durch ein Chronoskop bestimmt.

Mit der Herstellung der Normallösung irgend eines Natronsalzes wurde gleichzeitig eine Kontrolle der Reinheit der Säure verbunden. Die berechnete und genau abgewogene Menge Säure wurde mit einer Natronlauge titriert, deren Titer durch verschiedene Bestimmungen festgestellt war; bei Reinheit der Säure mussten die Anzahl der verbrauchten ccm $NaHO$ mit der Anzahl der berechneten übereinstimmen. Hierbei sei erwähnt, dass bei Normallösungen mit 25 ccm Flüssigkeit, bei den übrigen Lösungen jedoch nur mit 20 ccm gearbeitet wurde.

Um eine kohlensäurefreie Natronlauge zu erhalten, wurde Natriummetall vermittelst Wasser gelöst. Zur Vermeidung von Explosionen wurde das Wasser aus einer Pipette tropfenweise zu den auf das sorgfältigste gereinigten Metallstücken hinzugegeben. Diese befanden sich in einer geräumigen Platinschale, die der Abkühlung wegen auf Wasser schwamm. Die verdünnte Natronlauge wurde in einer Vorratsflasche aufbewahrt, die zum Schutz gegen Kohlensäure mit Natronkalkröhren geschlossen war.

Die spezifischen Gewichte wurden mit einem Sprengel-Ostwaldschen Pyknometer von 5 ccm Inhalt bestimmt.

Zur Berechnung des numerischen Wertes der inneren Reibung diente die bekannte Formel

$$\eta = \frac{st}{ST}.$$

Hierin bedeutet

s = das spezifische Gewicht der Lösung,

t = Ausflusszeit der Lösung, gerechnet in Sekunden,

S Spezifisches Gewicht des Wassers = 1 und T dessen Ausflusszeit.

In den folgenden Tabellen enthält die erste Rubrik die spezifischen Gewichte, die zweite die Konzentration, die dritte die beobachteten Werte für η, die vierte und fünfte Rubrik enthalten die nach der Arrheniusschen Formel aus der Normal- und Halbnormallösung berechneten Werte für η. Da ich im Verlauf der Arbeit mehrere Apparate benutzen musste, und somit auch verschiedene Werte für die Ausflusszeit des Wassers erhielt, habe ich es im Interesse der besseren

Übersicht der Tabellen für gut befunden, die Werte für die Ausflusszeit der Lösungen wegzulassen.

Am Fuss jeder Tabelle sind die Konstanten A^I und A^{II} angeführt, die sich vermittelst der Arrheniusschen Formel aus den beobachteten Werten der Normal- bis $^1/_8$ Normallösung, resp. der Halb- bis Achtelnormallösung ergeben.

Tabelle der Reibungskoeffizienten.

Oxalsaures Natrium.

$$\begin{matrix}COONa\\ COONa\end{matrix}$$

—	normal		
—	$^1/_2$ „		
1·0132	$^1/_4$ „	1·0573	
1·0066	$^1/_8$ „	1·0282	1·0282.

Malonsaures Natrium.

$$CH_2\begin{matrix}COONa\\ COONa\end{matrix}$$

1·0530	normal	1·2592		
1·0266	$^1/_2$ „	1·1117	1·1222	
1·0134	$^1/_4$ „	1·0403	1·0593	1·0542
1·0061	$^1/_8$ „	1·0089	1·0292	1·0267
$A^I = 1·2277$			$A^{II} = 1·1926$	

Bernsteinsaures Natrium.

$$COONaCH_2 - CH_2COONa$$

1·0516	normal	1·3899		
1·0263	$^1/_2$ „	1·1792	1·1790	
1·0132	$^1/_4$ „	1·0849	1·0858	1·0859
1·0067	$^1/_8$ „	1·0448	1·0420	1·0420
$A^I = 1·3914$			$A^{II} = 1·3930$	

Isobernsteinsaures Natrium.

$$CH_3CH\begin{matrix}COONa\\ COONa\end{matrix}$$

1·0532	normal	1·3870		
1·0272	$^1/_2$ „	1·1784	1·1777	
1·0140	$^1/_4$ „	1·0928	1·0852	1·0855
1·0071	$^1/_8$ „	1·0472	1·0417	1·0419
$A^I = 1·3965$			$A^{II} = 1·4075$	

Brenzweinsaures Natrium.

$CO_2Na - CH_2 - CH(CH_3) - COONa.$

1·0504	normal	1·4775		
1·0257	1/2 „	1·2126	1·2155	
1·0127	1/4 „	1·1104	1·1025	1·1011
1·0064	1/8 „	1·0580	1·0500	1·0494
$A^{I} = 1·5102$			$A^{II} = 1·4984$	

Adipinsaures Natrium.

$C_4H_8 \genfrac{}{}{0pt}{}{COONa}{COONa}$

1·0493	normal	1·5539		
1·0250	1/2 „	1·2365	1.2465	
1·0127	1/4 „	1·1123	1·1165	1·1120
1·0063	1/8 „	1·0575	1·0566	1·0545
$A^{I} = 1·5447$			$A^{II} = 1·5343$	

Korksaures Natrium.

$C_6H_{12} \genfrac{}{}{0pt}{}{COONa}{COONa}$

	normal		
1·0254	1/2 „	1·2950	
1·0129	1/4 „	1·1368	1·1380
1·0064	1/8 „	1·0664	1·0667
		$A^{II} = 1·6744$	

Azelainsaures Natrium.

$C_7H_{14} \genfrac{}{}{0pt}{}{COONa}{COONa}$

1·0467	normal	1·8037		
1·0240	1/2 „	1·4272	1·3430	
1·0120	1/4 „	1·2105	1·1590	1·1946
1·0061	1/8 „	1·1668	1·0765	1·0930
$A^{I} = 1·9905$			$A^{II} = 2·2278$	

Fumarsaures Natrium.

$CHCOONa$

$\dot{C}HCOONa$

1·0510	normal	1·3126		
1·0255	1/2 „	1·1564	1·1457	
1·0127	1/4 „	1·1099	1·0703	1·0754
1·0064	1/8 „	1·0234	1·0346	1·0370
$A^{I} = 1·3371$			$A^{II} = 1·3657$	

Maleinsaures Natrium.

$$\begin{matrix} CHCOONa \\ CHCOONa \end{matrix}$$

1·0528	normal	1·2803		
1·0267	1/2 „	1·1114	1·1315	
1·0133	1/4 „	1·0399	1·0637	1·0542
1·0067	1/8 „	1·0101	1·0314	1·0268
A^{I} = 1·2390			A^{II} = 1·1934	

Mesakonsaures Natrium.

$C_3H_4(COONa)_2$

1·0510	normal	1·4222		
1·0257	1/2 „	1·1876	1·1925	
1·0130	1/4 „	1·0929	1·0920	1·0898
1·0066	1/8 „	1·0436	1·0450	1·0440
A^{I} = 1·4187			A^{II} = 1·4146	

Citrakonsaures Natrium.

$C_3H_4(COONa)_2$

1·0528	normal	1·4261		
1·0274	1/2 „	1·1891	1·1805	
1·0135	1/4 „	1·0978	1·0865	1·0905
1·0070	1/8 „	1·0532	1·0423	1·0442
A^{I} = 1·4320			A^{II} = 1·4388	

Itakonsaures Natrium.

$C_3H_4(COONa)_2$

1·0533	normal	1·3771		
1·0269	1/2 „	1·2018	1·1735	
1·0138	1/4 „	1·1215	1·0833	1·0962
1·0069	1/8 „	1·0693	1·0408	1·0470
A^{I} = 1·4413			A^{II} = 1·5185	

Acetylendikarbonsaures Natrium.

$COONa - C \equiv C - COONa$

	normal		
	1/2 „		
1·0170	1/4 „	1·1438	
1·0082	1/8 „	1·1046	1·0695
		A = 1·7116	

Zimmtsaures Natrium.

$C_6H_5CH = CHCOONa$

—	normal	—	
1·0296	1/2 „	1·3554	
1·0151	1/4 „	1·1591	1·1642
1·0075	1/8 „	1·0702	1·0790
	A^{II} = 1·8107		

Hydrozimmtsaures Natrium.

$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - COONa$

1·0532	normal	1·9113		
1·0270	1/2 „	1·3611	1·3825	
1·0135	1/4 „	1·1694	1·1758	1·1667
1·0070	1/8 „	1·0857	1·0843	1·0801

$A^{I} = 1·8913$ $A^{II} = 1·8685$

Apfelsaures Natrium.

$C_2H_3(OH)(COONa)_2$

1·0599	normal	1·3769		
1·0299	1/2 „	1·1657	1·1734	
1·0150	1/4 „	1·0800	1·0832	1·0797
1·0077	1/8 „	1·0381	1·0407	1·0390

$A^{I} = 1·3680$ $A^{II} = 1·3579$

Weinsaures Natrium.

$C_2H_2(OH)_2(COONa)_2$

1·0651	normal	1·3365		
1·0331	1/2 „	1·1502	1·1561	
1·0166	1/4 „	1·0724	1·0752	1·0725
1·0085	1/8 „	1·0300	1·0369	1·0356

$A^{I} = 1·3262$ $A^{II} = 1·3146$

Citronensaures Natrium.

$C_3H_4(OH)(COONa)_3$

1·0629	normal	1·3856		
1·0323	1/2 „	1·1730	1·1771	
1·0162	1/4 „	1·0847	1·0849	1·0830
1·0083	1/8 „	1·0470	1·0416	1·0470

$A^{I} = 1·3867$ $A^{II} = 1·3879$

Essigsaures Natrium.

CH_3COONa

1·0411	normal	1·3915	
1·0213	1/2 „	1·1806	1·1796
1·0109	1/4 „	1·0889	1·0861
1·0057	1/8 „	1·0439	1·0422

$A^{I} = 1·3954$ $A^{II} = 1·3998$

Glykolsaures Natrium.

$CH_2(OH)COONa$

1·0560	normal	1·3410		
1·0282	1/2 „	1·1585	1·1580	
1·0143	1/4 „	1·0797	1·0761	1·0763
1·0070	1/8 „	1·0453	1·0373	1·0373

$A^{I} = 1·3492$ $A^{II} = 1·3587$

Phenylglykolsaures Natrium.

$CHC_6H_5OHCOONa$

1·0681	normal	1·7774		
1·0349	1/2 „	1·3063	1·3332	
1·0175	1/4 „	1·1469	1·1546	1·1430
1·0088	1/8 „	1·0713	1·0745	1·0691
A^I = 1·7490			A^{II} = 1·7172	

Phenoxylessigsaures Natrium.

$CH_2(OC_6H_5)COONa$

1·0647	normal	1·7505		
1·0328	1/2 „	1·3126	1·3231	
1·0165	1/4 „	1·1478	1·1503	1·1457
1·0083	1/8 „	1·0727	1·0725	1·0704
A^I = 1·7411			A^{II} = 1·7305	

Benzoësaures Natrium.

C_6H_5COONa

1·0570	normal	1·6498	A^I = 1·6425
1·0290	1/2 „	1·2788	
1·0146	1/4 „	1·1303	A^{II} = 1·6342
1·0074	1/8 „	1·0633	

m-Chlorbenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{Cl \atop COONa}$ ${1 \atop 3}$

1·0780	normal	1·7275		
1·0391	1/2 „	1·3019	1·3143	
1·0198	1/4 „	1·1396	1·1465	1·1410
1·0100	1/8 „	1·0705	1·0709	1·0682
A^I = 1·7131			A^{II} = 1·6968	

p-Brombenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{Br \atop COONa}$ ${1 \atop 4}$

	normal			
1·0594	1/2 „	1·3099		
1·0294	1/4 „	1·1446	1·1445	
1·0148	1/8 „	1·0750	1·0699	1·0700
		A^{II} = 1·7254		

m-Brombenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{Br \atop COONa}$ ${1 \atop 3}$

	normal		
1·0595	1/2 „	1·3114	
1·0298	1/4 „	1·1615	1·1452
1·0149	1/8 „	1·0680	1·0702
		A^{II} = 1·7440	

m-Cyanbenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{CN \atop COONa}\ {1 \atop 3}$

	normal			
1·0341	½ „	1·2840		
1·0171	¼ „	1·1300	1·1331	
1·0085	⅛ „	1·0653	1·0645	
		$A^{II} = 1·6448$		

α-Toluylsaures Natrium (Phenylessigs. Na.).

$C_6H_5CH_2COONa$

1·0560	normal	1·7638		
1·0281	½ „	1·3205	1·3280	
1·0141	¼ „	1·1489	1·1524	1·1491
1·0072	⅛ „	1·0710	1·0735	1·0720
$A^{I} = 1·7532$			$A^{II} = 1·7413$	

o-Toluylsaures Natrium.

$C_6H_4{CH_3 \atop COONa}\ {1 \atop 2}$

	normal			
	½ „			
1·0143	¼ „	1·1617		
1·0076	⅛ „	1·0786	1·0778	
		$A^{II} = 1·8214$		

m-Toluylsaures Natrium.

$C_6H_4{CH_3 \atop COONa}\ {1 \atop 3}$

1·0566	normal	1·7024		
1·0285	½ „	1·2639	1·3048	
1·0145	¼ „	1·1007	1·1422	1·1242
1·0071	⅛ „	1·0310	1·0688	1·0603
$A^{I} = 1·6098$			$A^{II} = 1·6740$	

p-Toluylsaures Natrium.

$C_6H_4{HC_3 \atop COONa}\ {1 \atop 4}$

1·0553	normal	1·7918		
1·0283	½ „	1·3261	1·3385	
1·0140	¼ „	1·1488	1·1570	1·1515
1·0069	⅛ „	1·0713	1·0756	1·0730
$A^{I} = 1·7723$			$A^{II} = 1·7503$	

Salicylsaures Natrium.

$C_6H_4{OH \atop COONa}\ {1 \atop 2}$

1·0649	normal	1·5302	
1·0329	½ „	1·2231	$A^{I} = 1·5157$
1·0167	¼ „	1·1052	$A^{II} = 1·4992$
1·0085	⅛ „	1·0544	

m-Oxybenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{}^{OH}_{COONa}$ 1 3

1·0706	normal	1·7027		
1·0354	1/2 „	1·2359	1·3049	
1·0179	1/4 „	1·0883	1·1423	1·1117
1·0091	1/8 „	1·0278	1·0688	1·0544
A^{I} = 1·5787			A^{II} = 1·4479	

p-Oxybenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{}^{OH}_{COONa}$ 1 4

1·0706	normal	1·7388		
1·0355	1/2 „	1·2939	1·3186	
1·0179	1/4 „	1·1326	1·1483	1·1375
1·0090	1/8 „	1·0640	1·0716	1·0665
A^{I} = 1·7022			A^{II} = 1·6614	

Anissaures Natrium.

$C_6H_4(OCH_3)COONa$

	normal		
1·0330	1/2 „	1·3227	
1·0165	1/4 „	1·1462	1·1501
1·0081	1/8 „	1·0721	1·0724
		A^{II} = 1·7420	

o-Nitrobenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{}^{NO_2}_{COONa}$ 1 2

1·0861	normal	1·7135		
1·0437	1/2 „	1·3016	1·3089	
1·0217	1/4 „	1·1400	1·1441	1·1408
1·0108	1/8 „	1·0685	1·0695	1·0681
A^{I} = 1·7040			A^{II} = 1·6933	

m-Nitrobenzoësaures Natrium.

$C_6H_4{}^{NO_2}_{COONa}$ 1 3

1·0819	normal	1·7058	
1·0418	1/2 „	1·2855	A^{I} = 1·6816
1·0208	1/4 „	1·1345	A^{II} = 1·6544
1·0106	1/8 „	1·0652	

p-Nitrobenzoësaures Natrium.

	normal		
1·0430	1/2 „	1·2369	
1·0219	1/4 „	1·0889	1·1122
1·0112	1/8 „	1·0210	1·0546
		A^{II} = 1·4390	

Phtalsaures Natrium.

$C_6H_4{COONa \atop COONa}{1 \atop 2}$

1·0606	normal	1·4905		
1·0310	½ „	1·2246	1·2208	
1·0158	¼ „	1·1111	1·1050	1·1066
1·0079	⅛ „	1·0614	1·0511	1·0520
$A^{I} = 1·5052$			$A^{II} = 1·5218$	

Isophtalsaures Natrium.

$C_6H_4{COONa \atop COONa}{1 \atop 3}$

1·0580	normal	1·4821		
1·0292	½ „	1·2124	1·2174	
1·0149	¼ „	1·1026	1·1033	1·1011
1·0074	⅛ „	1·0514	1·0504	1·0493
$A^{I} = 1·4790$			$A^{II} = 1·4753$	

Terephtalsaures Natrium.

$C_6H_4{COONa \atop COONa}{1 \atop 4}$

	normal		
1·0280	½ „	1·2067	
1·0140	¼ „	1·0984	1·0985
1·0070	⅛ „	1·0538	1·0480
		$A^{II} = 1·4649$	

Die in den Tabellen angeführten Zahlenwerte der inneren Reibung von benzoësaurem-, essigsaurem-, *m*-nitrobenzoësaurem und salicylsaurem Natrium sind aus der Reyherschen Arbeit entnommen.

Bei Prüfung der Arrheniusschen Exponentialformel an meinen beobachteten Werten habe ich gefunden, dass bei Salzlösungen organischer Säuren die aus der Formel berechneten Werte nicht mit der Genauigkeit mit den beobachteten Werten übereinstimmen, wie es Reyher und Wagner[1]) bei den von ihnen untersuchten Verbindungen beobachtet haben. Die Abweichungen betragen nicht mehr als drei Einheiten der dritten Dezimalstelle bei den Natronsalzen folgender Säuren: Bernsteinsäure, Isobernsteinsäure, Brenzweinsäure, Korksäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Mesakonsäure, Glykolsäure, Phenylessigsäure, Phenoxylessigsäure, Anissäure, Isophtalsäure, *p*-Brombenzoësäure und *o*-Nitrobenzoësäure. Bei den folgenden Salzen wird diese Grenze der Übereinstimmung nur für das Intervall Halbnormal- bis Achtelnormallösung eingehalten. Es sind dies die Natronsalze der Adipinsäure, Weinsäure, Mandelsäure, *m* Chlorbenzoësäure, *p* Toluylsäure, Phtal- und Terephtalsäure, Zimmt- und Hydrozimmtsäure. Bei den hier nicht genannten Salzen stimmen be-

[1]) Diese Ztschr. 5, 31 (1890).

obachtete und berechnete Werte schon in der zweiten, ja ersten Dezimalstelle nicht mehr überein. Wie wir sehen, sind es besonders die Säuren aus der Reihe der Fettkörper, deren innere Reibung sich durch die Arrheniussche Exponentialformel einigermassen in Gestalt einer Konstanten wiedergeben lässt, während die Natronsalze der aromatischen Säuren eine innere Reibung besitzen, die sich so nicht genau durch vergleichbare Konstanten wiedergeben lässt.

Bei Betrachtung der homologen Reihe der gesättigten, zweibasischen und zweiwertigen Säuren von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-2}O_4$ ergiebt sich zunächst das allgemeine Resultat, dass die Substitution von H durch CH_3 ein Anwachsen der inneren Reibung von Glied zu Glied verursacht. Malonsäure 1·2277, Bernsteinsäure 1·3914, Brenzweinsäure 1·5102, Adipinsäure 1·5447, Korksäure 1·6744, Azelainsäure 1·9905. Wie man sieht, ist diese Vergrösserung der inneren Reibung bei den ersten Gliedern der Reihe nicht so bedeutend wie bei den höheren Gliedern, z. B. Korksäure-Azelainsäure. Im speziellen ist in dieser Reihe auf die interessanten stöchiometrischen Beziehungen zwischen Malonsäure, normaler Bernsteinsäure und Isobernsteinsäure aufmerksam zu machen. Letztgenannte Säuren besitzen fast dieselbe Reibung 1·3914 und 1·3965. Der Unterschied der Reibungswerte zwischen Malonsäure (1·2277) und normaler Bernsteinsäure einerseits und Malonsäure und Isobernsteinsäure andrerseits ist demnach gleich gross: 164 und 169. Nun ist Isobernsteinsäure Methylmalonsäure, es tritt demnach keinerlei Veränderung der inneren Reibung ein, ob sich die Atomgruppe CH_2 in die Kette der schon vorhandenen C-Atome einschiebt, Malonsäure — normaler Bernsteinsäure, oder ob eine Substitution von H durch CH_3 eintritt, Malonsäure — Isobernsteinsäure.

Es ist hier einzuschalten, dass bei diesen Betrachtungen schlechthin von den Säuren selbst gesprochen wird, obwohl Untersuchungen der Natronsalze zu Grunde liegen.

Beim Vergleich der zweibasischen Säuren mit den einbasischen ergiebt sich, dass der Eintritt der Karboxylgruppe eine Abnahme des Wertes der Reibung nach sich zieht. Ich benutze hier zum Vergleich wiederum die Reyherschen Zahlen.

Essigsäure	1·3954	Malonsäure	1·2277
Propionsäure	1·5333	Bernsteinsäure	1·3914
Isobuttersäure	1·6913	Brenzweinsäure	1·5102
Isovaleriansäure	1·7870	Adipinsäure	1·5447.

Die Gruppe der ungesättigten, zweiwertigen, zweibasischen Säuren zeigt uns bei allgemeiner Betrachtung der stöchiometrischen Beziehungen

zwischen Konstitution und Reibung den Einfluss der Bindung der Kohlenstoffatome auf die Reibung. Vergleichen wir nämlich Fumar- und Maleïnsäure mit der Bernsteinsäure einerseits und Itakonsäure und deren Isomere mit der Brenzweinsäure, so finden wir, dass mit Austritt von $2\ H$, wodurch der Übergang von einfacher Bindung der C-Atome in doppelte Bindung stattfindet, die Reibung bedeutend verringert wird.

Bernsteinsäure	1·3914		
Fumarsäure	1·3371	Maleïnsäure	1·2390
Brenzweinsäure	1·5102		
Itakonsäure	1·4413	Mesakonsäure	1·4187.
Citrakonsäure	1·4320		

Bestätigt wird diese Thatsache ebenfalls durch Hydrozimmtsäure und Zimmtsäure; bei ersterer, wo eine einfache Bindung $C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ vorliegt, finden wir den Wert 1·8913, der bei der Zimmtsäure mit doppelter Bindung auf 1·8107 sinkt. Es wäre interessant gewesen zu sehen, ob diese Veränderung der Reibung durch verschiedene Bindung innerhalb einer Kette ein Analogon bei verschiedener Bindung innerhalb eines Ringes gefunden hätte, doch fehlte es mir an geeigneten Materialien. Geht die doppelte Bindung jedoch in eine dreifache über, so wird die Reibung vergrössert. Bernsteinsäure 1·3914 und Acetylendikarbonsäure $COOH - C \equiv C - COOH$ 1·7116.

Die Fumarsäure besitzt eine grössere Reibung 1·3371 als die isomere Maleïnsäure 1·2390, einen Grund für diesen Unterschied kann man vielleicht hier in der verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome finden; die Atome sind in der Fumarsäure, deren Konstitution sich durch die Formel

$$\begin{array}{c} COOH - C - H \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

anschaulich machen lässt, um einen etwas grobsinnlichen Ausdruck zu gebrauchen, sperriger angeordnet als in der Maleïnsäure von der Formel

$$\begin{array}{c} H - C - COOH \\ \| \\ H - C - COOH \end{array}$$

Nur findet bei den homologen Verbindungen Citrakonsäure und Mesakonsäure gerade der umgekehrte Fall statt, denn bei denselben reibt die der Maleïnsäure korrespondierende Citrakonsäure stärker (1·4320) als die Mesakonsäure (1·4187), die wie die Fumarsäure zusammengesetzt ist. Die Itakonsäure (1·4413) reibt stärker als ihre beiden Isomeren, einen Grund dafür vermag ich nicht anzugeben.

In der Reihe der zweibasischen aber mehrwertigen Säuren, Äpfelsäure und Weinsäure, ist die Substitution von H durch OH besonders bemerkenswert. Wird in Bernsteinsäure ein H durch OH substituiert, so erhalten wir Äpfelsäure, die Hydroxylgruppe hat die Reibung verkleinert, sie ist von 1·3914 auf 1·3680 gesunken, eine weitere Substitution von H durch OH bringt auch eine weite Verringerung der Reibung, die Dioxybernsteinsäure oder Weinsäure hat die Reibung 1·3262. Die Citronensäure ist als eine Glutarsäure anzusehen, worin 2 H durch die Gruppen OH und $COOH$ vertreten sind, wir haben gesehen, dass die Karboxylgruppe sowohl als auch die Hydroxylgruppe die innere Reibung verringern, folglich muss die Citronensäure eine bedeutend geringere Reibung besitzen als die Glutarsäure oder die derselben isomere Brenzweinsäure, was auch durch die Beobachtung bestätigt wird. Brenzweinsäure = 1·5102, Citronensäure = 1·3867.

Essigsäure	CH_3COOH	= 1·3954
Glykolsäure	$CH_2(OH)COOH$	= 1·3492
Phenylessigsäure	$CH_2(C_6H_5)COOH$	= 1·7532
Phenylglykolsäure	$CHC_6H_5OHCOOH$	= 1·7490
Phenoxylessigsäure	$CH_2(OC_6H_5)COOH$	= 1·7411.

Eine zum Studium des Einflusses der Substitution auf die innere Reibung sehr geeignete Reihe von Säuren bilden die Verbindungen, die durch Substitution von H in der Essigsäure durch OH resp. C_6H_5 entstehen. Lassen wir in der Essigsäure ein H durch OH vertreten, so entsteht Glykolsäure, auch hier tritt die Hydroxylgruppe als eine die Reibung verkleinernde auf. Substituieren wir dagegen H durch Phenyl, so steigt der Wert der Reibung sehr bedeutend, wie wir aus dem Reibungswert der Phenylessigsäure ersehen können, und zwar drückt die Phenylgruppe einer Verbindung so stark den verzögernden Charakter auf, dass selbst bei weiterer Substitution von H durch das verringernd wirkende OH nur eine kleine fast verschwindende Änderung des Reibungswertes eintritt; die Phenylessigsäure hat fast dieselbe Reibung wie die Phenylglykolsäure. Für das Mass der Vergrösserung scheint der Ort, wo die Phenylgruppe ein Wasserstoffatom vertritt, nicht massgebend zu sein. Denn lassen wir in der Glykolsäure $CH_2(OH)COOH$ den Wasserstoff der Methylgruppe durch C_6H_5 vertreten, so erhalten wir Phenylglykolsäure mit dem Wert 1·7490, durch Substitution des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe erhalten wir Phenoxylessigsäure CH_2-$(OC_6H_5)COOH$ mit dem Wert 1·7411.

Den Besprechungen der Veränderungen der inneren Reibung der Säuren der aromatischen Reihe durch Isomerie oder Substitution ist

vorauszuschicken, dass bei dieser Gruppe von Säuren im allgemeinen keine regelmässigen Beziehungen zwischen Konstitution der Säure und deren inneren Reibung gefunden werden konnten.

Die Karboxylgruppe verkleinert auch hier, analog wie bei den Dikarbonsäuren der Fettkörper, die innere Reibung. Die drei Phtalsäuren zeigen in der Ortho-, Meta- und Parastellung durchgängig eine Verringerung der Reibung im Vergleich zur Benzoësäure. Benzoësäure 1·6425, Phtalsäure (*o*) 1·5052, Isophtalsäure (*m*) 1·4790 und Terephtalsäure 1·4649. Vergleichen wir die Werte in Rücksicht auf die Ortsstellung, also die Isomerieverhältnisse, so sehen wir hier in der Orthostellung die stärkste Reibung, daran schliesst sich die Metastellung und an diese die Parastellung. Die Substitution von H in der Benzoësäure durch Br, Cl und CN bewirkte bei allen drei Substituenten eine Vergrösserung der Reibung, es wurden hier die Metaverbindungen zur Untersuchung benutzt, ein Einfluss der Substitution auf die Isomerie wurde nicht weiter verfolgt. Beim Vergleich der Substituenten unter sich ist zu bemerken, dass Brombenzoësäure stärker reibt als Chlorbenzoësäure und diese stärker als Cyanbenzoësäure. *m*-Brombenzoësäure 1·7440, *m*-Chlorbenzoësäure 1·7131 und Cyanbenzoësäure 1·6448.

Benzoësäure	= 1·6425
o-Nitrosäure	= 1·7040
m- „	= 1·6816
p- „	= 1·4390

Besonders grosse Regellosigkeit in ihrer Einwirkung auf die innere Reibung zeigten die Substituenten NO_2, CH_3 und OH. Die Substituierung von H in der Benzoësäure durch NO_2 bewirkte durchaus nicht eine gesetzmässige Vergrösserung resp. Verkleinerung des Reibungswertes. Während in der Ortho- und Metastellung die NO_2-Gruppe die Reibung bedeutend vergrössert, sehen wir die Wirkung des Substituenten in der Parastellung ins Gegenteil umschlagen, die Reibung wird hier bedeutend verkleinert. Ein Gegenstück liefern uns die drei isomeren Oxybenzoësäuren. In der Ortho- und Metastellung macht sich auch hier die schon früher beobachtete verkleinernde Einwirkung der Hydroxylgruppe geltend, in der Parastellung wird die Reibung erhöht. Während wir sehen, dass bei diesen beiden Substituenten die Parastellung durch ihre prinzipielle Verschiedenheit von den übrigen Ortsstellungen ausgezeichnet zu sein scheint, bildet bei Substitution von H durch CH_3 die Metastellung eine Ausnahme. Die Ortho- und Paratoluylsäuren zeigen der Benzoësäure gegenüber eine Erhöhung der Reibung, die Metatoluylsäure dagegen eine Verminderung.

Benzoësäure		1·6425
o-	„	1·5157
m-	„	1·5787
p-	„	1·7022
o-Toluylsäure		= 1·8214
m-	„	1·6098
p-	„	1·7723

Zur Erklärung dieser ganz verschiedenen Einwirkung durch Substitution sowohl als auch durch verschiedene Isomerieverhältnisse kann ich nur bemerken, dass ein ähnlich verschiedenes Verhalten sich bei den Untersuchungen der Leitfähigkeit substituierter Benzoësäuren gezeigt hat. Die Hydroxylgruppe schwächt in Parastellung, stärkt wenig in Meta-, stärkt viel in Orthostellung. Chlor stärkt wenig in Para-, mehr in Meta-, am meisten in Orthostellung. Die Nitrogruppe wirkt am schwächsten in Meta-, mehr in Para-, am meisten in Orthostellung. Die Methylgruppe wirkt in Orthostelle verstärkend, in Meta- und Parastelle schwächend.

Eine Erklärung für die verschiedene Reibung innerhalb der Natronsalzlösungen der Oxybenzoësäuren wurde durch die Annahme verschiedener Dissociation versucht. Doch auch diese Erklärung erwies sich als nicht stichhaltig. Durch eine Molekulargewichtsbestimmung vermittelst der Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung wurde nachgewiesen, dass die Lösungen gleich nur völlig dissociiert sind. Ich gebe im folgenden die Werte:

Salicylsaures Natrium	82·33	gef.	161	ber.
m-Oxybenzoësaures Natrium	80·13	„	161	„
p- „ „	80·13	„	161	„

Im folgenden habe ich noch zum Schluss es unternommen, weitere Vergleiche zwischen dem Einfluss der Substitution auf die innere Reibung und dem der Substitution auf die elektrische Leitfähigkeit zu ziehen. Den angeführten Werten für die elektrische Leitfähigkeit der Säuren liegen die Messungen W. Ostwalds zu Grunde.

Betrachten wir zunächst die Substitution durch *OH*, so unterscheiden sich streng die Fettsäuren von den aromatischen. Wie wir schon sahen, bedingt bei der inneren Reibung der Eintritt der *OH*-Gruppe eine Verringerung des Wertes, bei der elektrischen Leitfähigkeit tritt das Gegenteil ein, der Wert wird hier verstärkt, doch folgen bei den Fettsäuren sämtliche Verbindungen dieser Regel. Anders liegt die Sache, wie schon oben angedeutet, bei den Oxybenzoësäuren. Hier nimmt die Parastelle sowohl bei den Werten für Reibung als auch für Leitfähig-

keit eine Ausnahmestellung ein. Orthooxy- und Metaoxybenzoësäuren leiten stärker als Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure leitet schwächer. Ortho- und Metabenzoësäure reiben schwächer als Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure reibt stärker.

	k	η
Essigsäure	0·0018	1·3954
Glykolsäure	0·0152	1·3492
Bernsteinsäure	0·00665	1·3914
Äpfelsäure	0·0395	1·3680
Weinsäure	1·097	1·3262
Benzoesäure	0·0060	1·6425
o-Oxybenzoësäure	0·102	1·5157
m- „	0·0087	1·5787
p- „	0·00286	1·7022

k = Leitfähigkeit η = Reibung.

Die Karboxylgruppe verringerte, wie wir gesehen haben, sowohl bei den Fettsäuren als auch bei den aromatischen die Reibung; bei der Leitfähigkeit vergrössert dagegen diese Gruppe die Werte bedeutend. Zu bemerken ist noch bei den Phtalsäuren, dass das Mass der Abnahme resp. Zuwachses bei Reibung und Leitfähigkeit an derselben Ortsstelle dasselbe ist.

	η	k
Essigsäure	1·3954	0·0018
Malonsäure	1·2277	0·158
Benzoësäure	1·6425	0·0060
o-Phtalsäure	1·5052	0·121
m- „	1·4790	0·0287
p „	1·4649	0·015

Die Methylgruppe vergrössert sowohl Reibung als auch Leitfähigkeit bei Bernsteinsäure und Methylbernsteinsäure. Bei den Toluylsäuren tritt eine Änderung ein, und zwar ist es hier besonders die Ortsstelle, auf die Rücksicht zu nehmen ist. Bei der Reibung wirkt die CH_3-Gruppe in Ortho- und Parastelle verstärkend, dagegen in Metastelle schwächend ein. Bei der Leitfähigkeit schwächt die Methylgruppe in Para- und Metastellung, erhöht aber den Wert in der Orthostelle fast ums doppelte.

	η	k
Bernsteinsäure	1·3914	0·00665
Brenzweinsäure	1·5102	0·0086
o-Toluylsäure	1·8214	0·0120
m- „	1·6098	0·00514
p- „	1·7728	0·00515
Benzoësäure	1·6425	0·0060

Die Phenylgruppe zeichnete sich dadurch besonders aus, dass sie die Reibung bedeutend erhöhte, im gleichen Sinne wirkt sie auch bei der Leitfähigkeit ein: auch hier sehen wir bedeutende Vergrösserung der Konstanten.

		k
Glykolsäure	1·3492	0·0152
Phenylglykolsäure	1·7411	0·0756

Die Einwirkung der Nitrogruppe war, wie wir aus den Werten für die drei Nitrobenzoësäuren gesehen haben, bei der Reibung insofern eine verschiedene, dass der verstärkende Einfluss der NO_2-Gruppe, wie wir ihn bei Ortho- und Metanitrobenzoësäure sehen, in der Parastellung ins Gegenteil umschlägt. Bei der Leitfähigkeit vergrössert die NO_2-Gruppe bei allen drei isomeren Verbindungen die Konstanten, hier ist es aber besonders die Orthostellung, die sich vor den anderen auszeichnet, da in ihr der verstärkende Einfluss sich am meisten geltend macht.

	η	k
Benzoësäure	1·6425	0·0060
o-Nitrobenzoësäure	1·7040	0·616
m- „	1·6816	0·0345
p- „	1·4390	0·0396

Die drei Halogene Chlor, Brom und Cyan vergrösserten bei der Reibung durchgängig die Konstanten, dasselbe ist auch bei der Leitfähigkeit der Fall, besonders ist hier noch zu bemerken, dass die Reihenfolge, in der die Konstanten anwachsen, bei der Reibung gerade die umgekehrte ist als wie bei der Leitfähigkeit.

	η	
Benzoësäure	1·6425	0·0060
m-Brombenzoësäure	1·7440	0·0137
m-Chlorbenzoësäure	1·7131	0·0155
m-Cyanbenzoësäure	1·6448	0·0199

Vorliegende Untersuchungen haben ergeben, dass der Einfluss der Konstitution der gelösten Stoffe auf die innere Reibung sich wohl geltend macht, dass aber nur eine geringe Regelmässigkeit dieses Einflusses sich beim Vergleich der Verbindungen unter sich geltend macht, dass daher bei weitem nicht aus den Konstanten der inneren Reibung sich solche sichere Schlüsse auf die Natur des gelösten Stoffes ziehen lassen, wie es in so ausgezeichneter Weise bei der Leitfähigkeit der Fall ist.

Über die von Bunsen aufgestellten Gleichungen, welche die Absorptionskoëffizienten der Gase zu berechnen gestatten.

Von

F. Henrich,

Professor in Wiesbaden.

Die von Bunsen in seinen umfassenden experimentellen Untersuchungen über „Absorptionserscheinungen der Gase“ [1]) gefundenen Absorptionskoëffizienten lassen sich aus Gleichungen von der Form $c = a' + b't + c't^2$ berechnen. In diesen Gleichungen sind c und t beobachtete, a', b' und c' berechnete Grössen. Während die experimentellen Resultate zum Teil wiederholt von anderen Forschern geprüft und mit verbesserten Apparaten von neuem ermittelt worden sind, unterzog jeder die Resultate der Beobachtung in der von Bunsen angegebenen Weise der Rechnung, ohne jemals Kritik an diesem Rechnungsverfahren zu üben; und doch lehrt, wie ich zeigen werde, der blosse Anblick einer so berechneten Tabelle, dass die Resultate der Rechnung mit denen der Beobachtung nicht in wünschenswerter Weise übereinstimmen. Die Forderung ist aber unerlässlich, dass die Resultate von Beobachtungen, die mit der grössten Sorgfalt angestellt und durchgeführt worden sind, auch mit denjenigen Hilfsmitteln der Analysis geprüft und berechnet werden müssen, welche unter allen die zuverlässigsten Ergebnisse liefern. Ist dieser Grundsatz richtig, so müssen sowohl die Beobachtungen Bunsens, als die seiner Nachfolger noch einmal in anderer Weise als bisher der Rechnung unterworfen werden.

Um die Mangelhaftigkeit des bisher in dieser Materie zur Anwendung gekommenen Rechnungsverfahrens zu zeigen, wähle ich als Beispiel die Absorption des Schwefelwasserstoffs durch Alkohol [2]). Die

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden. 2. Aufl., 1877.

[2]) Bunsen, Gasom. Meth. 2. Aufl., S. 230, 1877.

Absorptionskoëffizienten lassen sich berechnen aus der von Bunsen aufgestellten Gleichung $c = 17{\cdot}891 - 0{\cdot}65598t + 0{\cdot}00661t^2$, in welcher t die Temperatur (C°) und c der Absorptionskoëffizient, d. i. nach Bunsen das auf 0° und 760 mm Quecksilberdruck reduzierte Gasvolumen, das von der Volumeneinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilber-Druck 760 mm absorbiert wird. — Folgende Beobachtungen lagen vor:

No.	t in Graden C	Koëffizient gef. c	Koëffizient nach der angegeb. Gleich. berechn.	Differenz zwischen Rechn. u. Beobachtung
1	1·6	17·367	17·242	— 0·125
2	4·0	15·198	15·373	+ 0·175
3	7·5	13·246	13·343	+ 0·097
4	10·6	11·446	11·680	+ 0·234
5	17·6	8·225	8·393	+ 0·168
6	22·0	6·624	6·659	+ 0·035

Bunsen ging bei seiner Berechnung von der Gleichung $c = a' + b't + c't^2$ aus, in der a', b' und c' die drei zu bestimmenden Konstanten sind. Bei drei Beobachtungen ist es nur nötig, in die vorstehende Gleichung für c und t die drei beobachteten Grössen einzusetzen, und aus den drei entstehenden Gleichungen die drei Unbekannten a', b' und c' zu berechnen. Anders ist die Sache, wenn mehr Beobachtungen als Unbekannte vorliegen, wie hier. Die Schwierigkeit liegt alsdann darin, eine Gleichung aufzustellen, die allen Beobachtungen in gleicher Weise gerecht wird und unter allen die wahrscheinlichsten Werte liefert. Bunsen nimmt das Mittel aus den Beobachtungen 1, 2, 3 aus 2, 3, 4, 5 und aus 4, 5, 6, setzt die erhaltenen Mittelwerte in die Gleichung $c = a' + b't + c't^2$ und berechnet aus den drei entstehenden Gleichungen die drei Unbekannten. Wie man sieht, wird dadurch den Beobachtungen 2, 3, 4 und 5 ein doppelt so grosses Gewicht beigelegt, als den Beobachtungen 1 und 6. Das ist aber nicht gerechtfertigt, denn alle sechs Beobachtungen sind gleichwertig. Ebenso gut (und ebenso willkürlich) hätte man das Mittel aus 1, 2, 3, 4 aus 1, 3, 5 und aus 4, 5, 6 nehmen können; dann wäre den Beobachtungen 2 und 6 das Gewicht 1, den übrigen das Gewicht 2 beigelegt worden. Solcher Kombinationen sind noch viele möglich; keine verdient vor der anderen den Vorzug.

Vergleichen wir in der obigen Tabelle die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung, so ist es auffallend, dass sie fünfmal positiv und nur einmal negativ ist. Da bei Beobachtungen negative Fehler ebenso wahrscheinlich sind als positive, so müsste man erwarten, dass diese Differenzen zur Hälfte positiv, zur Hälfte negativ wären. Das ist aber nicht der Fall, und es ist gewiss unwahrscheinlich, unter sechs

gleichwertigen guten Beobachtungen fünfmal ein zu grosses und nur einmal ein zu kleines Resultat zu erhalten. Giebt es eine Gleichung, die sich den Beobachtungen besser anschmiegt als die angegebene, so muss sie ihr vorgezogen werden, denn bessere Resultate müssen unter allen Umständen minderwertige verdrängen. Eine solche Gleichung giebt es. Man erhält sie, wenn man die Berechnung nach der von Gauss ausgearbeiteten Methode der kleinsten Quadrate durchführt. Die dadurch entstehende grössere Arbeit wird auch durch bessere Resultate belohnt. Denn die Methode der kleinsten Quadrate liefert diejenigen Werte, welche unter allen den absolut richtigen am nächsten kommen. Quadriert man die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung, so ist die Summe dieser Quadrate (Fehlerquadrate) ein Minimum.

Die Methode der kleinsten Quadrate liefert die Gleichung:

$$\alpha)\ c = 18{\cdot}019 - 0{\cdot}71259t + 0{\cdot}0088556t^2$$

Berechnet man nach dieser Gleichung die Absorptionskoëffizienten und stellt sie den Bunsen'schen gegenüber, so zeigt der blosse Anblick der nachfolgenden Tabelle ihre Überlegenheit.

No.	t = Temperatur C⁰	Koëffizient gefunden c =	c berechnet nach d. Gl. v. Bunsen	c berechnet nach Gl. α Meth. d. k. Q.	Differenz zwischen Rechn. u. Beobachtung Bunsen	Differenz zwischen Rechn. u. Beobachtung Meth. d. k. Q.
1	1·0	17·367	17·242	17·315	— 0·125	— 0·052
2	4·0	15·198	15·373	15·311	+ 0·175	+ 0·113
3	7·5	13·246	13·343	13·173	+ 0·097	— 0·073
4	10·6	11·446	11·680	11·460	+ 0·234	+ 0·014
5	17·6	8·225	8·393	8·220	+ 0·168	— 0·005
6	22·0	6·624	6·659	6·628	+ 0·035	+ 0·004

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung jetzt weit kleiner, als bei Bunsen; auch sind sie zur Hälfte positiv, zur Hälfte negativ. Die Summe der Fehlerquadrate ist 0·021039, bei Bunsen dagegen 0·139864. Der wahrscheinliche Fehler im ersten Fall ist 0·0565, im letzten 0·1456.

Nach so günstigen Resultaten habe ich mich entschlossen, die sämtlichen Beobachtungen über Absorption der Gase von Bunsen, soweit sie nicht durch bessere ersetzt sind, nach der Methode d. k. Q. zu berechnen. Bei dieser Rechnung unterstützte mich vielfach mein Sohn Ferdinand. Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Rechnung und zum Vergleiche auch die Beobachtungen und Rechnungen von Bunsen.

1. Stickstoff in Alkohol.

1.[1] $c = 0{\cdot}12637 - 0{\cdot}00042813\,t + 0{\cdot}0000063046\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 1 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0000	0·0000
1	1·9	0·12561	0·12567	0·12558	+ 6	— 3
2	6·3	0·12384	0·12393	0·12392	+ 9	+ 8
3	11·2	0·12241	0·12241	0·12236	+ 0	— 5
4	14·6	0·12148	0·12152	0·12146	+ 4	— 2
5	19·0	0·12053	0·12056	0·12052	+ 3	— 1
6	23·8	0·11973	0·11979	0·11975	+ 6	+ 2

Summe der Fehlerquadrate 0·0000000107 (Bunsen 0·0000000178)
Wahrscheinlicher Fehler 0·00004 (Bunsen 0·00005).

2. Wasserstoff in Alkohol.

2.[2] $c = 0{\cdot}0693 - 0{\cdot}00016654\,t + 0{\cdot}0000017445\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 2 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0000	0·0000
1	1·0	0·06916	0·06910	0·06913	— 6	— 3
2	5·0	0·06847	0·06853	0·06851	+ 6	+ 4
3	11·4	0·06765	0·06769	0·06763	+ 4	— 2
4	14·4	0·06726	0·06732	0·06726	+ 6	0
5	19·9	0,06668	0·06669	0·06668	+ 1	0
6	23·7	0·06633	0·06629	0·06633	— 4	0

Summe der Fehlerquadrate 0·0000000029 (Bunsen 0·0000000141)
Wahrscheinlicher Fehler 0·00002 (Bunsen 0·00005).

3. Äthylgas in Wasser.

3.[3] $c = 0{\cdot}030827 - 0{\cdot}00092585\,t + 0{\cdot}000020384\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 3 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·000	0·000
1	5·8	0·02637	0·02626	0·02615	+ 11	+ 22
2	8·7	0·02393	0·02428	0·02432	— 35	— 39
3	14·0	0·02199	0·02175	0·02186	+ 24	+ 13
4	17·2	0·02103	0·02092	0·02094	+ 11	+ 09
5	21·8	0·02026	0·02061	0·02034	— 35	— 08

Summe der Fehlerquadrate 0·00002319 (Bunsen 0·00003268)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0023 (Bunsen 0·0027).

[1]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}126338 - 0{\cdot}000418\,t + 0{\cdot}0000060\,t^2$.

[2]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}06925 - 0{\cdot}0001487\,t + 0{\cdot}000001\,t^2$.

[3]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}031474 - 0{\cdot}0010449\,t + 0{\cdot}000025066\,t^2$.

4. Kohlenoxydgas in Wasser.

4.[1]) $c = 0{\cdot}032784 - 0{\cdot}00080094\,t + 0{\cdot}000015872\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 4 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·000	0·000
1	5·8	0·028636	0·028691	0·028673	+ 055	+ 037
2	8·6	0·027125	0·027069	0·027070	— 056	— 055
3	9·0	0·026855	0·026857	0·026861	+ 002	+ 006
4	17·4	0·023854	0·023642	0·023653	— 212	— 201
5	18·4	0·023147	0·023414	0·023420	+ 267	+ 273
6	22·0	0·022907	0·022863	0·022845	— 044	— 062

Summe der Fehlerquadrate 0·000000123204 (Bunsen 0·000000124334)
Wahrscheinlicher Fehler 0.0001368 (Bunsen 0·0001374).

5. Grubengas in Wasser.

5.[2]) $c = 0{\cdot}05473 - 0{\cdot}0012265\,t + 0{\cdot}000011959\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 5 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·000	0·000
1	6·2	0·04742	0·04757	0·04759	— 15	— 17
2	9·4	0·04451	0·04430	0·04426	+ 21	+ 25
3	12·5	0·04126	0·04134	0·04127	— 08	— 01
4	18·7	0·03586	0·03600	0·03597	— 14	— 11
5	25·6	0·03121	0·03100	0·03117	+ 21	+ 04

Summe der Fehlerquadrate 0·0000001052 (Bunsen 0·0000001367)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0001547 (Bunsen 0·0001763).

6. Grubengas in Alkohol.

6.[3]) $c = 0{\cdot}522745 - 0{\cdot}00295882\,t + 0{\cdot}0000177001\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 6 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·00	0·00
1	2·0	0·51721	0·51691	0·51690	— 030	— 031
2	6·4	0·50382	0·50483	0·50453	+ 101	+ 071
3	11·0	0·49264	0·49278	0·49234	+ 014	— 030
4	15·0	0·48255	0·48280	0·48235	+ 025	— 020
5	19·0	0·47290	0·47327	0·47292	+ 037	+ 002
6	23·5	0·46290	0·46309	0·46299	+ 019	— 009

Summe der Fehlerquadrate 0·0000007387 (Bunsen 0.0000013652)
Wahrscheinlicher Fehler 0·000335 (Bunsen 0·000455).

[1]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}032874 - 0{\cdot}00081632\,t + 0{\cdot}000016421\,t^2$. Merkwürdiger Weise liefert diese Gleichung fast dieselben Werte wie die nach d. M. d. kl. Q. berechnete obige Gl.

[2]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}05449 - 0{\cdot}0011807\,t + 0{\cdot}000010278\,t^2$.

[3]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}522586 - 0{\cdot}0028655\,t + 0{\cdot}0000142\,t^2$.

7. Methylgas in Wasser.

7.[1]) $c = 0{\cdot}085576 - 0{\cdot}0030389\,t + 0{\cdot}00004979\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 7 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·00	0·00
1	4·6	0·072884	0·073084	0·072348	— 0200	+ 0536
2	7·8	0·064732	0·064839	0·064911	— 0107	— 0179
3	12·1	0·055788	0·055703	0·056093	+ 0085	— 0305
4	15·2	0·050722	0·050500	0·050889	+ 0222	— 0165
5	19·8	0·045715	0·044915	0·044925	+ 0800	+ 0690
6	24·2	0·040817	0·041960	0·041192	— 1143	— 0375

Summe der Fehlerquadrate 0·000001056 (Bunsen 0·000002054)
Wahrscheinlicher Fehler 0·00040 (Bunsen 0·00056).

8. Äthylwasserstoff in Wasser.

8)[2]) $c = 0{\cdot}0939012 - 0{\cdot}0034106\,t + 0{\cdot}0000547035\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 8 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·00	0·00
1	2·0	0·087576	0·087741	0·087299	— 0165	+ 0277
2	6·2	0·074754	0·075064	0·074858	— 0310	— 0104
3	8·3	0·068751	0·069556	0·069361	— 0195	— 0610
4	15·5	0·054888	0·054878	0·054179	+ 0010	+ 0709
5	21·5	0·045589	0·047617	0·045860	— 2028	— 0271

Summe der Fehlerquadrate 0·0000010358 (Bunsen 0·0000042742)
Wahrscheinlicher Fehler 0·000485 (Bunsen 0·000986).

9. Ölbildendes Gas in Wasser.

9.[3]) $c = 0{\cdot}25487 - 0{\cdot}0088312\,t + 0{\cdot}00017417\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 9 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·00	0·00
1	4·6	0·21870	0·21824	0·21793	+ 046	+ 077
2	9·6	0·18398	0·18592	0·18614	— 194	— 216
3	14·0	0·16673	0·16525	0·16537	+ 148	+ 136
4	18·0	0·15324	0·15278	0·15234	+ 046	+ 090
5	20·6	0·14597	0·14791	0·14685	— 194	— 088

Summe der Fehlerquadrate 0·000008692 (Bunsen 0·000010141)
Wahrscheinlicher Fehler 0·00141 (Bunsen 0·00152).

---

[1]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}0871 - 0{\cdot}0033242\,t + 0{\cdot}0000603\,t^2$.

[2]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}094556 - 0{\cdot}0035324\,t + 0{\cdot}0006278\,t^2$.

[3]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}25629 - 0{\cdot}00913631\,t + 0{\cdot}000188108\,t^2$.

10. Ölbildendes Gas in Alkohol.

10.[1]) $c = 3{\cdot}5846 - 0{\cdot}056153t + 0{\cdot}00062369t^2$

No.	Temp. C⁰	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 10 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	0·8	3·5344	3·5484	3·5401	+ 140	+ 057
2	5·4	3·3109	3·3033	3·2996	— 076	— 113
3	10·9	3·0431	3·0469	3·0466	+ 038	+ 035
4	15·4	2·8645	2·8679	2·8678	+ 034	+ 033
5	19·3	2·7302	2·7348	2·7332	+ 046	+ 030
6	23·8	2·6048	2·6072	2·6015	+ 024	— 033

Summe der Fehlerquadrate 0·0002032 (Bunsen 0·0003067)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0055 (Bunsen 0·0068).

11. Kohlensäure in Wasser.

11.[2]) $c = 1{\cdot}7326 - 0{\cdot}066724t + 0{\cdot}0012394t^2$

No.	Temp. C⁰	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 11 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	4·4	1·4698	1·4584	1·4630	+ 114	+ 068
2	8·4	1·2426	1·2607	1·2596	— 181	— 170
3	13·8	1·0654	1·0385	1·0478	+ 269	+ 176
4	16·6	0·9692	0·9610	0·9665	+ 082	+ 027
5	19·1	0·8963	0·9134	0·9103	— 171	— 140
6	22·4	0·8642	0·8852	0·8599	— 183	+ 043

Summe der Fehlerquadrate 0·00086678 (Bunsen 0·00187572)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0115 (Bunsen 0·0169).

12. Kohlensäure in Alkohol.

12.[3]) $c = 4{\cdot}3294 - 0{\cdot}094261t + 0{\cdot}0012354t^2$

No.	Temp. C⁰	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 12 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	3·2	4·0442	4·0416	4·0404	— 026	— 038
2	6·8	3·7374	3·7480	3·7455	+ 106	+ 081
3	10·4	3·4875	3·4866	3·4827	— 009	— 048
4	14·2	3·2357	3·2457	3·2400	+ 100	+ 043
5	18·0	3·0391	3·0402	3·0330	+ 011	— 061
6	22·6	2·8277	2·8396	2·8301	+ 119	+ 024

Summe der Fehlerquadrate 0·00016455 (Bunsen 0·00036275)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0050 (Bunsen 0·0074).

[1]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 3{\cdot}59498 - 0{\cdot}057716t + 0{\cdot}0006812t^2$.

[2]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichun g $c = 1{\cdot}7967 - 0{\cdot}07761t + 0{\cdot}0016424t^2$.

[3]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 4{\cdot}32955 - 0{\cdot}09395t + 0{\cdot}00124t^2$.

13. Stickoxydul in Wasser.

13.[1] $c = 1{\cdot}30263 - 0{\cdot}046254\,t + 0{\cdot}00072154\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 13 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	2·5	1·1942	1·1962	1·1915	+ 020	— 027
2	8·2	0·9700	0·9791	0·9718	+ 091	+ 018
3	12·0	0·8432	0·8588	0·8514	+ 156	+ 082
4	16·2	0·7477	0·7489	0·7427	+ 012	— 050
5	20·0	0·6744	0.6700	0·6661	— 044	— 083
6	24·0	0·6024	0·6082	0·6081	+ 058	+ 057

Summe der Fehlerquadrate 0·00020415 (Bunsen 0·00038461)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0056 (Bunsen 0·0076).

14. Stickoxydul in Alkohol.

14.[2] $c = 4{\cdot}1902 - 0{\cdot}074389\,t + 0{\cdot}00078226\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 14 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	2·3	4·0262	4·0207	4·0232	— 055	— 030
2	7·0	3·7069	3·7192	3·7078	+ 123	+ 009
3	11·6	3·4219	3·4501	3·4325	+ 282	+ 106
4	18·2	3·1105	3·1092	3·0954	— 013	— 151
5	23·0	2·8861	2·8944	2·8930	+ 083	+ 069

Summe der Fehlerquadrate 0·00039779 (Bunsen 0·00104736)
Wahrscheinlicher Fehler 0·0095 (Bunsen 0·0154).

15. Stickoxyd in Alkohol.

15.[3] $c = 0{\cdot}31578 - 0{\cdot}003469\,t + 0{\cdot}00004827\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden c =	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 15 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·000	0·000
1	2·0	0·30895	0·30928	0·30903	+ 33	+ 08
2	6·0	0·29684	0·29690	0·29671	+ 06	— 13
3	11·8	0·28162	0·28174	0·28157	+ 12	— 05
4	16·0	0·27250	0·27281	0·27264	+ 31	+ 14
5	20·0	0·26573	0·26592	0·26571	+ 19	— 02
6	24·2	0·26014	0·26038	0·26010	+ 24	— 04

Summe der Fehlerquadrate 0·0000000474 (Bunsen 0·0000003167)
Wahrscheinlicher Fehler 0·00008 (Bunsen 0·00021).

[1] Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 1{\cdot}30521 - 0{\cdot}045362\,t + 0{\cdot}0006843\,t^2$.

[2] Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 4{\cdot}17805 - 0{\cdot}069816\,t + 0{\cdot}000609\,t^2$.

[3] Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung: $c = 0{\cdot}31606 - 0{\cdot}003487\,t + 0{\cdot}00004\,t^2$.

16. Schwefelwasserstoff in Wasser.

16.[1]) $c = 4{\cdot}4015 - 0{\cdot}089117\,t + 0{\cdot}00061954\,t^2$

No.	Temp. C°	Koëffizient gefunden $c =$	Koëffizient berechnet Bunsen	Koëffizient berechnet n. d. Gl. 16 M. d. k. Q.	Differenz Bunsen	Differenz M. d. k. Q.
					0·0	0·0
1	2·0	4·2373	4·2053	4·2258	— 320	— 115
2	9·8	3·5446	3·6006	3·5876	+ 560	+ 430
3	14·6	3·2651	3·2599	3·2325	— 052	— 326
4	19·0	2·9050	2·9687	2·9320	+ 637	+ 270
5	23·0	2·7415	2·7215	2·6795	— 200	— 620
6	27·8	2·3735	2·4470	2·4028	+ 735	+ 293
7	35·6	1·9972	1·0521	1·0141	+ 549	+ 169
8	43·3	1·7142	1·7244	1·7043	+ 102	— 099

Summe der Fehlerquadrate 0·00885916 (Bunsen 0·01716598)

Wahrscheinlicher Fehler 0·0259 (Bunsen 0·0361).

---

[1]) Diese Gleichung tritt an die Stelle der von Bunsen aufgestellten Gleichung $c = 4{\cdot}3706 - 0{\cdot}083687\,t + 0{\cdot}0005213\,t^2$.

An die Stelle der von Bunsen S. 237 aufgestellten Gleichung: $s_1 = 1{\cdot}11937 - 0{\cdot}014091\,t + 0{\cdot}000257\,t^2$ tritt die Gleichung: $s_1 = 1{\cdot}1156 - 0{\cdot}014326\,t + 0{\cdot}00027206\,t^2$.

Über Lösungen von begrenzter Mischbarkeit.

Von

Hermann Pfeiffer.

(Mit einer Textfigur.)

Im Jahre 1876 veröffentlichte Duclaux[1]) eine Abhandlung: „Sur la séparation des liquides mélangés.“ Er zeigt darin, dass, wenn man 15 cbcm Amylalkohol von 20° mit 40 cbcm Äthylalkohol von 50° und 12,9 cbcm Wasser vermischt, man eine klare Lösung erhält. Beim Sinken der Temperatur um nur 0,1° trübt sich die Flüssigkeit und bildet zwei Schichten von 28 und 40 cbcm Volum. Dieselbe Sonderung in zwei Anteile erfolgt auch ohne Temperaturerniedrigung beim Zusatz eines Tropfens Wasser oder Amylalkohol. Eine Wiederholung dieser Versuche bestätigte die Angaben Duclaux'.

Ich änderte das Experiment dahin ab, dass ich 20 cbcm Amylalkohol mit 20 cbcm Äthylalkohol und 32,9 cbcm Wasser kräftig durcheinander schüttelte. Die erhaltene milchige Flüssigkeit schied sich bei ruhigem Stehen sofort in zwei Schichten. Erwärmt man das Gemisch unter öfterem Umschütteln, so entsteht bei einer gewissen Temperatur — ich nenne sie Mischungstemperatur —, eine homogene Flüssigkeit.

Im vorliegenden Falle betrug die Mischungstemperatur 39,80°.

Die einzelnen Beobachtungen waren folgende:

Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
40·25°	39·85°
40·15°	39·80°
39·80°	39·80°
39·80°	39·80°
39·80°	39·80°
39·80°	39·80°

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, lässt sich die Mischungstemperatur am genauesten beim Abkühlen beobachten. Die Versuche wurden nämlich derart gemacht, dass in ein Kochfläschchen von 100 cbcm Inhalt 20 cbcm Amylalkohol, 20 cbcm Äthylalkohol und 32,90 cbcm Wasser gebracht wurden. Den Verschluss bildete ein doppeltdurchbohrter Kork mit einem Zehntelgradthermometer und einem Ausgleichs-

[1]) Annales de chimie et de physique, 1876, V, 7, 264.

rohr. Unter stetem Umschütteln wird das Gemisch langsam erwärmt, bis vollkommene Klarheit eintritt, und dann die Temperatur abgelesen. Es ist die unter „beim Erwärmen“ notierte. Das noch einige Zehntelgrade weiter erhitzte Gemisch lässt man dann unter fortwährendem Umschütteln sich abkühlen. Beim ersten Auftreten einer Trübung liest man die Temperatur ab; es ist die unter „beim Abkühlen“ genannte. Dass die Zahlen anfangs um einige Zehntelgrade differieren, liegt an der ungleichmässigen Erwärmung des Fläschchens.

Ist die Trübung eine nicht so deutliche, wie bei Anwendung von Amylalkohol, z. B. bei Isobutylalkohol, Essigäther, Mono-, Di-, Trichloressigäther, Chloroform, Karbolsäure, so lässt man zur schärferen Beobachtung beim Abkühlen des Gemisches einen Lichtkegel durch die Flüssigkeit fallen. Bei der geringsten Trübung des ternären Gemenges wird das einfallende Licht zerstreut, so dass nun die Ablesung der Mischungstemperatur sehr bequem wird.

Wie D. Konowalow[1]) experimentell gezeigt hat, haben „zwei im Gleichgewichte stehende Lösungen denselben Dampfdruck und zwar in Bezug auf jeden Bestandteil.“ Bringt man in einer Schicht durch irgend einen Zusatz eine Veränderung des Dampfdruckes hervor, so wird das Gleichgewicht gestört und die Mischungstemperatur wird eine andere. Experimentelle Untersuchungen rechtfertigten den von Ostwald[2]) gezogenen Schluss, dass die Temperaturänderung für die Schichtenbildung, also auch für die Mischungstemperatur, proportional dem Zusatz ist. In den Versuchen zur Prüfung des Schlusses wurden 20 cbcm Amylalkohol, 20 cbcm Äthylalkohol mit 32,9 cbcm Wasser oder 32,9 cbcm verschiedener Salzlösungen gemischt.

Es mussten ziemlich schwache Salzzusätze verwendet werden, da bei starken Lösungen das Gemisch siedete, ehe Klarheit eintrat. Zur Anwendung gelangten Lösungen, welche $^1/_{10}$ Gramm-Molekel im Liter enthielten.

Es ergaben sich folgende Temperaturen:

Na_2CO_3		$BaCl_2$	
Beim Erwärmen	Beim Abkühlen	Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
53·35°	53·30°	50·20°	50·10°
53·25°	53·20°	50·00°	50·00°
53·20°	53·20°	50·00°	50·00°
53·20°	53·20°	50·00°	50·00°
53·15°	53·15°	50·00°	50·00°
53·15°	53·15°	$tm = 50·00°$	
53·15°	53·15°		
$tm = 53·20°$			

[1]) Wiedemanns Annalen, **14**, 219. 1881.

[2]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, **1**, 2. Aufl., **644**, **823**.

NaCl

Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
47·65°	47·65°
47·65°	47·60°
47·60°	47·60°
47·60°	47·60°
47·60°	47·60°

$tm = 47{\cdot}60°$

HCl

Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
40·00°	39·90°
39·80°	39·80°
39·80°	39·75°
39·80°	39·80°
39·75°	39·75°

$tm = 39{\cdot}80°$

KOH

Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
48·10°	48·10°
47·90°	47·90°
47·90°	47·85°
47·80°	47·80°
47·70°	47·70°

$tm = 47{\cdot}85°$

$CNSNH_4$

Beim Erwärmen	Beim Abkühlen
34·40°	34·30°
34·10°	34·10°
34·10°	34·10°
34·10°	34·10°
34·10°	34·10°

$tm = 34{\cdot}10°$

Bezeichnet man mit T die Temperaturen der Alkohol-Salzgemische, mit t die des Alkohol-Wassergemenges, so erhalten wir folgende Tabelle:

Salzzusatz	T	t	$T-t$
Na_2CO_3	53·20°	39·80°	+ 13·40°
$BaCl_2$	50·00°	39·80°	+ 10·20°
KOH	47·85°	39·80°	+ 8.05°
$NaCl$	47·60°	39·80°	+ 7·80°
HCl	39.80°	39·80°	± 0·00°
$CNSNH_4$	34·10°	39·80°	— 5·70°

Der übeln Eigenschaften des Amylalkohols wegen wurden die Versuche mit diesem aufgegeben. Aus den wenigen Zahlen schon Schlüsse zu ziehen, wäre voreilig. Auffällig war aber die bedeutend höhere Mischungstemperatur von Na_2CO_3 und $BaCl_2$ gegenüber KOH und $NaCl$, ferner, dass sich die Temperaturen von $NaCl$ und KOH sehr näherten. Der Zusatz von Salzsäure anstatt Wasser brachte keinen Temperaturunterschied hervor, hingegen wurde durch Hinzufügen von $CNSNH_4$ $T-t$ negativ.

Die nächsten Versuche wurden mit Isobutylalkohol angestellt. Die Mengenverhältnisse mussten so gewählt werden, dass eine der Beobachtung möglichst günstig liegende Mischungstemperatur erhalten wurde. Es mischten sich:

Isobutylalkohol	Absol. Alkohol	Wasser	t
1 Teil	1 Teil	5 Teile	bei 23°
2 „	1 „	4 „	„ 50,80°
2 „	1 „	3 „	„ 29,90°

Das letztere Verhältnis wurde beibehalten. Ich mischte 20 cbcm Isobutylalkohol mit 10 cbcm absolutem Alkohol und 30 cbcm Wasser

oder einer Salzlösung. Natürlich wurden, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, stets äquimolekulare Salzmengen genommen.

Die angestellten Versuche

Salzlösung	T	t	$T-t$
$ZnSO_4$	47·50°	29·90°	+ 17·60°
$CdSO_4$	47·45°	29·90°	+ 17·55°
$MgSO_4$	54·25°	29·90°	+ 24·35°
$CuSO_4$	35·60°	29·90°	+ 5·70°
Na_2SO_4	71·50°	29·90°	+ 42·50°
KNO_3	34·10°	29·90°	+ 4·20°

zeigen wieder, dass die Salze zweibasischer Säuren eine bedeutend höhere Mischungstemperatur besitzen, als die einbasischer.

Ein Zusatz von 14,218 g Na_2SO_4 im Liter oder von 0,427 g im Gemisch bringt eine Temperaturerhöhung von 42,50° hervor, und noch ein Salzzusatz von 0,0213 g zu 20 cbcm Isobutylalkohol, 10 cbcm absolutem Alkohol und 30 cbcm Wasser steigert die Temperatur um 2,95°.

Es bringen also schon ausserordentlich kleine Salzmengen grosse Temperaturverschiebungen hervor.

Eine Ausnahme von der oben erwähnten Regelmässigkeit bildet Kupfersulfat mit nur 5,70° Differenz. Um diese Abnormität erklären zu können, untersuchte ich die einzelnen Schichten auf ihren Salzgehalt hin. Es zeigten in der oberen und unteren Schicht

Salzlösung	% Gehalt der oberen Schicht	% Gehalt der unteren Schicht
$ZnSO_4$	3 %	97 %
$CdSO_4$	3·32 %	96·68 %
$CuSO_4$	8·82 %	91·18 %

Salzgehalt.

Die auffällig niedrige Mischungstemperatur des Kupfersulfats findet ihre Erklärung in der grösseren Löslichkeit des Salzes im oberen Anteil. Der Temperaturunterschied kann sogar negativ werden. Bei Jodkadmium beträgt $T-t=-20{,}55°$, der Salzgehalt der oberen Schicht $=72{,}78\,\%$, der der unteren nur $27{,}22\,\%$.

Es zeigt das Verhalten des Kupfersulfats, dass man, um zu Gesetzmässigkeiten zu gelangen, nicht den Temperaturunterschied allein in Betracht ziehen darf, sondern auch den Salzgehalt der Schichten berücksichtigen muss. Als ich mein Augenmerk auf beide Faktoren richtete, gelang es mir auch die von Ostwald[1]) vermutete Molekulargewichtsbestimmung zu finden.

[1]) a. a. O., **I**, 823.

Doch ehe ich auf diese Berechnungen eingehe, möchte ich noch auf einige Regelmässigkeiten hinweisen, die sich aus der blossen Beobachtung der Temperatur ergeben.

Die nächsten Versuche beschäftigten sich mit der Frage: Welche Mischungstemperaturen ergeben Lösungen von verschiedenem Salzgehalt?

Es lässt sich a priori annehmen, dass die Temperaturdifferenzen dem Salzgehalt proportional sein werden. Dass die Regel nicht ganz stimmt, liegt in den grossen Temperaturverschiebungen bei geringer Veränderung des Salzgehaltes.

In den folgenden Tabellen findet man nicht mehr *T* und *t*, sondern nur noch *T—t*, da nur dieser Wert in Betracht kommt. Es wurde wieder das zuletzt erwähnte Isobutylalkohol-Gemisch angewendet.

Zunächst wurde eine Salzlösung von bestimmtem Gehalt untersucht, dann die durch Verdünnung hergestellte $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$ mal so starke.

Na_2SO_4

	1	$^1/_2$ Gehalt	$^1/_5$ Gehalt	$^1/_{10}$ Gehalt	$^1/_{20}$ Gehalt
$T-t$	+ 42·50°	+ 21·75°	+ 9·25°	+ 5·75°	+ 2·95°

Die Ausgangslösung enthält im Liter 14,218 g Na_2SO_4.

Eine Umrechnung der Temperaturdifferenzen der $^1/_2$ bis $^1/_{20}$ Lösungen aus der Ausgangslösung ergiebt folgende Tabelle:

	beobachtet	berechnet
$^1/_1$ Lösung berechnet aus $^1/_1$ Lösung	+ 42·50	—
$^1/_2$ " " " $^1/_1$ "	+ 21·75	+ 21·25
$^1/_5$ " " " $^1/_1$ "	+ 9·25	+ 8·50
$^1/_{10}$ " " " $^1/_1$ "	+ 5·75	+ 4·25
$^1/_{20}$ " " " $^1/_1$ "	+ 2·95	+ 2·13

In den nächsten Tabellen sind Beobachtungs- und Umrechnungszahlen nebeneinander gestellt.

KCl

Lösung v. best. Gehalt	$T-t$ beobachtet	$T-t$ berechnet aus $^1/_1$ Lösung
$^1/_1$	+ 11·40	—
$^1/_2$ so stark	+ 6·20	+ 5·70
$^1/_5$ " "	+ 2·90	+ 2·28
$^1/_{10}$ " "	+ 1·60	+ 1·14
$^1/_{20}$ " "	+ 0·90	+ 0·57

NaCl

Salzlösung	$T-t$ beobachtet	$T-t$ berechnet aus $^1/_1$ Lösung
$^1/_{10}$	$+ 11.40^0$	—
$^1/_{20}$	$+ 6.35^0$	5.70
$^1/_{50}$	$+ 2.95^0$	2.28
$^1/_{100}$	$+ 1.60^0$	1.14
$^1/_{200}$	$+ 0.85^0$	0.57

Die grosse Übereinstimmung der Temperaturdifferenzen bei *KCl* und *NaCl* veranlasste mich noch einige analoge Salze zu untersuchen. Für K_2SO_4 nahm die Grösse $T-t$ den Wert $+ 42{,}65^0$ an, während sie für $Na_2SO_4 = 42{,}50^0$ betrug.

KBr

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	$+ 5.90^0$
$^1/_{20}$	$+ 3.45^0$
$^1/_{50}$	$+ 1.55^0$
$^1/_{100}$	$+ 0.80^0$
$^1/_{200}$	$+ 0.50^0$

NaBr

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	$+ 5.85^0$
$^1/_{20}$	$+ 3.45^0$
$^1/_{50}$	$+ 1.50^0$
$^1/_{100}$	$+ 0.85^0$
$^1/_{200}$	$+ 0.50^0$

KJ

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	$- 2.70^0$
$^1/_{20}$	$- 1.30^0$
$^1/_{50}$	$- 0.80^0$
$^1/_{100}$	$- 0.40^0$
$^1/_{200}$	$- 0.30^0$

NaJ

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	$- 2.65^0$
$^1/_{20}$	$- 1.30^0$
$^1/_{50}$	$- 0.70^0$
$^1/_{100}$	$- 0.40^0$
$^1/_{200}$	$- 0.20^0$

Die Zahlen zeigen soweit gute Übereinstimmung, dass man berechtigt ist, zu behaupten: Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperaturen.

Der Salzgehalt der Ausgangslösungen betrug $^1/_{10}$ Gramm-Molekel pro Liter, nämlich

für $NaCl = 5.8511$ g $\quad NaBr = 10.3021$ g $\quad NaJ = 14.992$ g
$KCl = 7.4589$ „ $\quad KBr = 11.9099$ „ $\quad KJ = 16.600$ „

Spätere Tabellen werden obigen Satz noch oft bestätigen. Es wurden noch einige Versuche mit einem Essigäther-Alkoholgemisch gemacht. Zu 20 cbcm Essigäther und 20 cbcm Alkohol kamen 50 cbcm einer Salzlösung.

KCl

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	+ 4·75°
$^1/_{20}$	+ 3·10°
$^1/_{50}$	+ 1·55°
$^1/_{100}$	+ 0·85°
$^1/_{200}$	+ 0·55°

NaCl

Gehalt der Salzlösung	$T-t$
$^1/_{10}$	+ 4·70°
$^1/_{20}$	+ 3·05°
$^1/_{50}$	+ 1·45°
$^1/_{100}$	+ 0·85°
$^1/_{200}$	+ 0·45°

Dass auch für dies Gemisch das angenäherte Gesetz der Proportionalität von Salzgehalt und Mischungstemperatur gilt, zeigt folgende Reihe:

$CoCl_2 + 2H_2O$

Salzgehalt der Lösung	$T-t$ beobachtet	$T-t$ berechnet aus $^1/_1$ Lösung
$^1/_{10}$	+ 11·80°	—
$^1/_{20}$	+ 5·95°	+ 5·90°
$^1/_{50}$	+ 3·00°	+ 2·36°
$^1/_{100}$	+ 1·50°	+ 1·18°
$^1/_{200}$	+ 1·10°	+ 0·59°

Die Salzlösungen mit schwächerem Salzgehalt waren bisher durch Verdünnung der stärkeren erhalten worden. Um zu erfahren, wie gross die Fehler seien, die dabei entstehen, wurden die mit $^1/_{20}$, $^1/_{50}$, $^1/_{100}$ bezeichneten Lösungen durch Abwägen der bestimmten Salzmenge und Auflösen derselben hergestellt. Aus jeder frisch bereiteten Lösung wurden die nächst niedrigeren durch Verdünnen hergestellt.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Resultate.

NaCl

		Temperaturdifferenzen der dargestellten und der durch Verdünnung gewonnenen Lösungen aus		
		$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{50}$
$^1/_{10}$	+ 11·40°	+ 11·40°		
$^1/_{20}$	+ 6·35°	+ 6·35°		
$^1/_{50}$	+ 2·95°	+ 2·95°	+ 2·85°	
$^1/_{100}$	+ 1·60°	+ 1·60°	+ 1·65°	+ 1·60°
$^1/_{200}$		+ 0·85°	+ 0·80°	+ 0·85°

KCl

		Temperaturdifferenzen der dargestellten und der durch Verdünnung gewonnenen Lösungen aus		
		$^1/_{10}$	$^1/_{20}$	$^1/_{50}$
$^1/_{10}$	+ 11·40°			
$^1/_{20}$	+ 6·40°	+ 6·35°		
$^1/_{50}$	+ 3·00°	+ 2·95°	+ 2·95°	
$^1/_{100}$		+ 1·60°	+ 1·65°	+ 1·60°
$^1/_{200}$		+ 0·90°	+ 0·85°	+ 0·95°

Die nächsten Tabellen sollen gleichzeitig die beiden Sätze illustrieren: 1. Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperaturen. 2. Die Tem-

peraturdifferenz ist abhängig von der Basizität der Säure, deren Salz in Betracht kommt.

Es werden einige Male gleiche Salze mit verschiedenen Temperaturdifferenzen erwähnt werden. Dies rührt daher, dass verschiedene Gemische verwendet wurden. Die niedrigeren Zahlen beziehen sich auf das genannte Isobutylalkohol-Alkohol-, die höheren auf das zuletzt beschriebene Essigäther-Alkohol-Gemisch.

Salzlösung	$T-t$
KCl	+ 4·70°
$NaCl$	+ 4·70°
$LiCl$	+ 4·70°
$CaCl_2$	+ 9·95°
$SrCl_2$	+ 10·00°
$BaCl_2$	+ 9·90°
$(NH_4)_2CO_3$	+ 7·40°
K_2CO_3	+ 7·80°
Na_2CO_3	+ 7·70°
$(NH_4)_2SO_4$	+ 13·20°
K_2SO_4	+ 13·70°
$(NH_4)_3PO_4$	+ 13·20°
K_3PO_4	+ 13·60°

Salzlösung	$T-t$
KCl	+ 6·70°
$NaCl$	+ 6·70°
$LiCl$	+ 6·70°
$CaCl_2$	+ 12·60°
$SrCl_2$	+ 12·60°
$BaCl_2$	+ 12·60°
$CaBr_2$	+ 7·70°
$SrBr_2$	+ 8·20°
$BaBr_2$	+ 7·70°
CaJ_2	— 0·50°
SrJ_2	— 1·20°

Wie aus der zweiten Tabelle ersichtlich ist, nehmen die Kurven der Temperaturdifferenzen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen einen interessanten Verlauf. Die nächsten Reihen mögen dies zeigen.

Salzlösung	$T-t$
NH_4Cl	+ 6·00°
NH_4Br	+ 3·40°
NH_4J	— 1·00°

Salzlösung	$T-t$
$NaCl$	+ 4·70°
$NaBr$	+ 3·20°
NaJ	— 1·60°

Salzlösung	$T-t$
KCl	+ 4·70°
KBr	+ 3·25°
KJ	— 1·60°

Genau im entgegengesetzten Sinne verläuft die Kurve der Temperaturdifferenzen für die Salze der Oxysäuren.

Salzlösung	$T-t$
$NaClO_3$	— 0·30°
$NaBrO_3$	+ 3·60°
$NaJO_3$	+ 6·90°

Salzlösung	$T-t$
$KClO_3$	— 0·30°
$KBrO_3$	+ 3·60°
KJO_3	+ 6·90°

Um einen Blick auf das Verhalten der organischen Salze werfen zu können, wurden einige derselben untersucht.

Salz	Formel	$T-t$
Essigsaures Kali	CH_3COOK	+ 3·20°
„ Ammon	CH_3COONH_4	+ 3·65°
Weinsaures Kali	$C_2H_4O_2(COOK)_2$	+ 14·80°
Oxalsaures „	$(COOK)_2$	+ 14·30°
Bernsteinsaures Ammon	$C_2H_4(COONH_4)_2$	+ 13·10°
„ Kali	$C_2H_4(COOK)_2$	+ 13·00°
Citronensaures „	$C_6H_5O_7K_3$	+ 17·90°

Wir finden hier dieselben Regeln: Die Mischungstemperatur steigt mit der Wertigkeit des Salzes, und analoge Salze — vergleiche essigsaures Kali und Ammon und bernsteinsaures Kali und Ammon — haben gleiche Mischungstemperatur. Es wurden keine weiteren Versuche angestellt, weil zunächst nur anorganische Salze untersucht werden sollten. Die nächste Frage betraf das Verhalten der echten Doppelsalze.

Salz	$T-t$
$NiSO_4$	+ 1·90°
$(NH_4)_2SO_4$	+ 2·70°
$(NH_4)_2Ni(SO_4)_2$	+ 4·60°

Salz	$T-t$
K_2SO_4	+ 2·80°
$(NH_4)_2SO_4$	+ 2·70°
$K_2(NH_4)_2(SO_4)_2$	+ 5·40°

Salz	$T-t$
$CuCl_2$	+ 8·30°
NH_4Cl	+ 6·00°
$(NH_4Cl)_2CuCl_2$	+ 18·70°

Dis ersten beiden Doppelsalze folgen der einfachen Regel: Die Mischungstemperatur eines echten Doppelsalzes ist gleich der Summe der Mischungstemperaturen der Einzelsalze. Es mussten ziemlich schwache Salzlösungen verwendet werden, da sich bei stärkeren Lösungen von $K_2(NH_4)_2(SO_4)_2$ im Essigäther-Alkohol-Gemisch festes Salz ausschied. Die an und für sich bedeutende Differenz beim dritten Doppelsalz, — es zeigen NH_4Cl zweimal $= 12^0 + CuCl_2 = 8{,}30^0$ zusammen $20{,}30^0$, während wir bei $(NH_4Cl)_2CuCl_2$ nur $18{,}70^0$ finden —, findet ihre Erklärung darin, dass NH_4Cl im Doppelsalz zweimal enthalten ist, also als doppelt so starke Lösung wirkt. Vergleicht man aber die Tabellen über Proportionalität der Mischungstemperaturen und dem Salzgehalt, so bemerkt man, dass eine doppelt starke Lösung nie auch den doppelten Temperaturunterschied zeigt; derselbe ist stets kleiner. Berücksichtigt

man dieses Verhalten, so gilt der allgemeine Satz auch angenähert für das dritte Doppelsalz.

Lässt man die Gemische erkalten und bei Zimmertemperatur (15° C.) zwölf Stunden lang stehen, so haben sich zwei vollkommen klare Schichten gebildet.

Bei Salzzusatz geht, wie die prozentuale Zusammensetzung der Schichten lehrt, im allgemeinen die Hauptmenge des Salzes in die untere Schicht. Dadurch wird der Dampfdruck dieses Anteils herabgesetzt. Soll das Konowalowsche Gesetz stimmen, d. h. Gleichgewicht bestehen, so muss ein entsprechender Teil Wasser aus der untern Schicht in die obere gehen. Mit wachsendem Salzzusatz müsste also auch das Volum der oberen Schicht zunehmen. Die Versuche haben diesen Schluss bestätigt.

In dem der Zusammensetzung nach noch bekannten Isobutylalkohol-Alkohol-Gemisch von 60 cbcm Volum betrugen die Höhen der oberen Schichten

Zusatz	Höhe der oberen Schicht
Wasser	28·7 cm
NaJ (= 1·499 g pro l)	30·2 „
doppelt so stark	30·5 „
fünffach so stark	31·0 „
zehnfach so stark	31·8 „

Für das Essigäther-Alkohol-Gemisch, von der Zusammensetzung: 20 cbcm Essigäther, 20 cbcm absoluten Alkohol, 50 cbcm Wasser oder Salzlösung, erhielt ich folgende Zahlen:

Zusatz	Höhe der oberen und unteren Schicht	
Wasser	5·8 cm	81·2 cm
KCl (= 0·746 g pro l)	6·9 „	80·1 „
doppelt so starke L.	7·2 „	79·8 „
fünffach so starke L.	7·5 „	79·5 „
zehnfach so starke L.	8·7 „	78·3 „

Zusatz	Höhe der oberen und unteren Schicht	
Wasser	5·8 cm	81·2 cm
$NaCl$ (= 0·585 g pro l)	6·4 „	80·6 „
doppelt so starke L.	6·9 „	80·1 „
fünffach so starke L.	7·8 „	79·2 „
zehnfach so starke L.	9·0 „	78·0 „

In engem Zusammenhang damit stehen die spezifischen Gewichte der Schichten. Da sich im oberen Anteil hauptsächlich Äther und Alkohol befinden, so muss bei Salzzusatz, wobei Wasser in die obere Schicht tritt, eine Zunahme des spezifischen Gewichtes erfolgen. Ich habe nur wenig derartige Versuche angestellt. Hier sind einige Belege für obigen Schluss:

Zusatz	Spezif. Gewicht der oberen	unteren Schicht
Wasser	0·9026 g	0·9188 g
KCl (1·492 g pro l)	0·9092 „	0·9571 „
„ doppelt so viel	0·9120 „	0·9594 „
„ fünffach so viel	0·9180 „	0·9655 „

Zusatz	Spezif. Gewicht der oberen	unteren Schicht
Wasser	0·9028 g	0·9187 g
$NaCl$ (= 2·925 g pro l)	0·9092 „	0·9594 „
„ doppelt so viel	0·9110 „	0·9616 „

Die letzten Untersuchungen sollten sich auf den Verlauf der Dampfdruckkurven einiger Salzgemische beziehen und zwar einige Grade unter der Mischungstemperatur, während derselben und einige Grade über derselben. Leider liessen sich mit dem mir zu Gebote stehenden Apparate genaue Messungen nicht vornehmen. Nur so viel lässt sich sagen, dass vor und nach der Mischungstemperatur die Kurve regelmässig verläuft, bei der Mischungstemperatur aber wahrscheinlich einen Knick erleidet.

Fasst man die im vorstehenden gewonnenen Resultate noch einmal zusammen, so ergiebt sich folgendes:

1. Die Temperaturdifferenzen $T-t$ nehmen mit der Wertigkeit der Salze zu.

2. Die Temperaturdifferenzen sind den zugeführten Salzmengen annähernd proportional; doch nimmt der Einfluss mit wachsendem Salzgehalt langsamer ab.

3. Analoge Salze haben gleiche Mischungstemperatur, zeigen also auch gleiche Temperaturdifferenzen.

4. Die Temperaturdifferenz $T-t$ ist abhängig von den in die einzelnen Schichten übergegangenen Salzmengen.

5. Organische Salze scheinen denselben Gesetzen zu folgen.

6. Die Temperaturdifferenzen der echten Doppelsalze sind gleich der Summe der Temperaturdifferenzen der einzelnen Salze.

7. Die Volumzunahme der oberen und die Volumabnahme der unteren Schicht ist annähernd proportional dem Salzzusatz.

8. Die Zunahme des spezifischen Gewichtes ist annähernd proportional dem Salzzusatz.

II.

Nach Satz 4 des ersten Kapitels ist die Temperaturdifferenz abhängig von den in die einzelnen Schichten übergegangenen Salzmengen.

Die nächsten Beobachtungen erstreckten sich naturgemäss auf den Salzgehalt der Schichten. Es wurde, nachdem die Mischungstemperatur gemessen war, die Flüssigkeit um einige Grade mehr erwärmt, das vollkommen klare Gemisch in einen Scheidetrichter gebracht und dann zwölf Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurden beide ganz klare Schichten abgehoben und je 5 cbcm derselben in einem Glasschiffchen auf besonders konstruiertem Ofen eingedampft. Die zurückgebliebene Salzmenge wurde dann gewogen. Der Salzgehalt der einzelnen Schichten in 5 cbcm betrug:

Salz	Gehalt der oberen	Gehalt der unteren Schicht
KCl	0·0010 g	0·0244 g
KBr	0·0020 „	0·0377 „
KJ	0·0048 „	0·0515 „
$KClO_3$	0·0030 „	0·0390 „
$KBrO_3$	0·0021 „	0·0330 „

Salz	Gehalt der oberen	Gehalt der unteren Schicht
$NaCl$	0·0006 g	0·0190 g
$NaBr$	0·0016 „	0·0333 „
NaJ	0·0042 „	0·0442 „
$NaClO_3$	0·0026 „	0·0336 „

Eine Vergleichung beider Tabellen zeigt, dass bei analogen Salzen der Salzgehalt zweier gleicher Schichten in molekularer Beziehung steht.

Einem Salzgehalt der unteren Schicht der KCl-Lösung von 0·0244 g entspricht nach der Formel:

$$74{\cdot}6 : 58{\cdot}5 = 0{\cdot}0244 : x$$

ein Salzgehalt von 0·0190 g der $NaCl$-Lösung. Genau dieselbe Zahl ergiebt aber auch die Wägung.

Für die anderen Salze erhält man folgende Werte:

Salze	Gehalt der unteren Schicht	
	berechnet	beobachtet
aus KBr, $NaBr$	0·0326 g	0·0333 g
„ KJ, NaJ	0·0465 „	0·0442 „
„ $KClO_3$, $NaClO_3$	0·0313 „	0·0336 „
„ $KBrO_3$		

Entsprechend lassen sich die Salzmengen der oberen Schicht für die Natriumsalze aus denen der Kaliumsalze berechnen:

Salze	Gehalt der oberen Schicht	
	berechnet	beobachtet
aus KCl, $NaCl$	0·00078 g	0.00060 g
„ KBr, $NaBr$	0·0017 „	0·0016 „
„ KJ, NaJ	0·0043 „	0·0042 „
„ $KClO_3$, $NaClO_3$	0·0024 „	0·0026 „

Die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten sind, namentlich für den oberen Anteil, zwar ziemlich bedeutend, es liegt dies aber an dem geringen Salzgehalt der oberen Schicht.

Für diese Salze, wie für alle folgenden wurde das Essigäther-Alkoholgemisch von der Zusammensetzung: 20 cbcm Essigäther, 20 cbcm absoluter Alkohol, 50 cbcm Salzlösung benutzt.

Ich berechnete nun zunächst den Salzgehalt der Schichten für 1 l in molekularem Masse und bezeichne diese Werte mit C_1 für die obere und mit C_2 für die untere Schicht. Unter $\varDelta$ ist künftig der Wert $T - t$, unter *So* der Salzgehalt in 5 cbcm der oberen, unter *Su* der von 5 cbcm der unteren Schicht zu verstehen.

Salz	Mol.-Gew.	$\varDelta$	*So*	*Su*	C_1	C_2
KCl	74·6	+ 6.7°	0·0010 g	0·0244 g	0·0027 g	0·0654 g
KBr	119·1	+ 4.6°	0·0020 „	0·0377 „	0·0034 „	0·0633 „
KJ	166	— 0·7°	0·0048 „	0·0515 „	0·0058 „	0·0621 „
$KClO_3$	132·6	+ 1·2°	0·0030 „	0·0390 „	0·0046 „	0·0589 „
$KBrO_3$	167·1	+ 5·9°	0·0021 „	0·0530 „	0·0029 „	0·0634 „

Salze	Mol.-Gew.	$\varDelta$	*So*	*Su*	C_1	C_2
$NaCl$	58·5	+ 6·7°	0·0006 g	0·0190 g	0·0020 g	0·0650 g
$NaBr$	103	+ 4·6°	0·0016 „	0·0333 „	0·0031 „	0·0647 „
NaJ	149·9	— 0·7°	0·0042 „	0·0442 „	0·0056 „	0·0590 „
$NaClO_3$	106·5	+ 1·2°	0·0026 „	0·0336 „	0·0049 „	0·0631 „

Setzen wir die Temperaturdifferenz Δ proportional dem Salzgehalt in den beiden Anteilen und berücksichtigen wir, dass der Einfluss des Gehaltes auf jede der Schichten durch einen besonderen Koeffizienten K_1 resp. K_2 darzustellen ist, ferner, dass Δ grösser wird, wenn der Salzgehalt der unteren Schicht wächst, und kleiner, wenn er in der oberen zunimmt, so erhalten wir für die Temperaturdifferenz den Ausdruck:

$$\Delta = K_2 C_2 - K_1 C_1 .$$

Nehmen wir vorläufig für analoge Salze an, dass die Konstanten gleiche Werte haben, so können wir aus zwei Salzen, da Δ, C_1 und C_2 gegeben sind, K_1 und K_2 berechnen:

$$\Delta = K_2 C_2 - K_1 C_1$$
$$\Delta' = K_2 C_2' - K_1 C_1'$$
$$K_1 = \frac{\Delta' C_2 - \Delta C_2'}{C_1 C_2' - C_1' C_2}$$
$$K_2 = \frac{\Delta' C_1 - \Delta C_1'}{C_1 C_2' - C_1' C_2} .$$

Da der Nenner der Brüche sehr klein wird, so hat es sich als praktisch erwiesen, nicht sofort K_1 und K_2, sondern $\frac{K_1}{K_2} = \alpha = \frac{\Delta' C_2 - \Delta C_2'}{\Delta' C_1 - \Delta C_1'}$ zu berechnen.

Sucht man z. B. α aus KCl und KBr, so würde sich dies folgendermassen gestalten:

$$\alpha = \frac{4{\cdot}6 \times 0{\cdot}0654 - 6{\cdot}7 \times 0{\cdot}0633}{4{\cdot}6 \times 0{\cdot}0027 - 6{\cdot}7 \times 0{\cdot}0034} = 11{\cdot}89.$$

Die einzelnen Werte für α aus den verschiedenen Salzen berechnet, sind folgende:

Berechnet aus			α
KCl	und	KBr	11·89
„	„	KJ	11·33
„	„	$KClO_3$	11·46
„	„	$KBrO_3$	11·12
KBr	„	KJ	11·35
„	„	$KClO_3$	11·41
„	„	$KBrO_3$	12·18
KJ	„	$KClO_3$	11·37
„	„	$KBrO_3$	10·00
$KClO_3$	„	$KBrO_3$	11·45

Im Mittel beträgt $\alpha = 11{\cdot}36$.

Bestimmt man nach derselben Methode α für die Natriumsalze, so erhält man:

Berechnet aus	α
$NaCl$ und $NaBr$	11·62
„ „ NaJ	11·33
„ „ $NaClO_3$	11·33
$NaBr$ „ NaJ	11·34
„ „ $NaClO_3$	11·30
NaJ „ $NaClO_3$	11·32
im Mittel	11·37

Um aus diesen Mittelwerten für α K_1 und K_2 zu berechnen, dividiert man die ursprüngliche Formel:

$$\Delta = K_2 C_2 - K_1 C_1$$

durch K_2. Man erhält:

$$\frac{\Delta}{K_2} = C_2 - \frac{K_1}{K_2} C_1 = C_2 - \alpha C_1$$

$$K_2 = \frac{\Delta}{C_2 - \alpha C_1}$$

$$K_1 = \frac{\alpha \Delta}{C_2 - \alpha C_1}.$$

Die nächste Operation ist die, dass man mit Hilfe von α, Δ, C_1 und C_2 die Konstanten K_1 und K_2 berechnet. Als Beispiel nehmen wir die Werte von KCl:

$$K_2 = \frac{6{\cdot}7}{0{\cdot}0654 - 11{\cdot}36 \times 0{\cdot}0027} = 193{\cdot}6$$

$$K_1 = \alpha K_2 = 11{\cdot}36 \times 193{\cdot}6 = 2199.$$

Für die übrigen Kaliumsalze haben die Konstanten nachstehende Werte:

Salz	K_1	K_2
KCl	2199	193·6
KBr	2178	191·7
KJ	2093	184·2
$KClO_3$	2065	181·1
$KBrO_3$	2197	193·4
im Mittel	2146	188·9

Für die Natriumsalze erhält man aus:

Salz	K_1	K_2
$NaCl$	1801	158·4
$NaBr$	1773	155·9
NaJ	1706	149·9
$NaClO_3$	1844	162·2
im Mittel	1781	156·6

Ein Blick auf die Formel $K_2 = \frac{\Delta}{C_2 - \alpha C_1}$ zeigt, dass die Genauigkeit der Konstanten abhängig ist von einer möglichst sicheren Bestimmung von Δ.

Setzt man in der Gleichung

$$\Delta = K_2 C_2 - K_1 C_1$$

Δ als Unbekannte, so bekommt man mit den Mittelwerten von K_1 und K_2 folgende Temperaturen für:

Salz	Δ berechnet	Δ beobachtet
KCl	+ 6·56°	+ 6.7°
KBr	+ 4·66°	+ 4·6°
KJ	− 0·72°	− 0·7°
$KClO_3$	+ 1·25°	+ 1·2°
$KBrO_3$	+ 5·75°	+ 5·9°

Überall da, wo man die grössten Abweichungen zwischen berechneter und beobachteter Temperatur bemerkt, wie bei KCl und $KBrO_3$, waren auch die grössten Abweichungen für α vom Mittelwert.

Für die Natriumsalze waren die Konstanten gleichmässiger erhalten worden, dies macht sich auch in den nach K_1 und K_2 berechneten Temperaturen bemerkbar.

Salz	Δ berechnet	Δ beobachtet
$NaCl$	+ 6·62°	+ 6·7°
$NaBr$	+ 4·61°	+ 4·6°
NaJ	− 0·73°	− 0·7°
$NaClO_3$	+ 1·16°	+ 1·2°

Erinnern wir uns jetzt der Einführung von C_1 und C_2. Es bezeichneten diese Grössen den Salzgehalt in je 1 l der Schichten in molekularem Masse. Da So und Su, der Salzgehalt von je 5 cbcm der beiden Anteile, sich in C_1 und C_2 nach der Formel

$$C_1 = \frac{200\,So}{M} \quad \text{und} \quad C_2 = \frac{200\,Su}{M}$$

verwandeln, wobei M das Molekulargewicht des betreffenden Salzes bedeutet, so können wir C_1 und C_2 entbehren.

Wir setzen:

$$\Delta = K_2 \frac{200\,Su}{M} - K_1 \frac{200\,So}{M}$$

oder

$$\Delta = \frac{200}{M}(K_2 Su - K_1 So).$$

Hieraus berechnet sich das Molekulargewicht M:

$$M = \frac{200}{\Delta}(K_2 Su - K_1 So).$$

Es zeigt sich wieder, dass, je genauer Δ beobachtet wurde, um so genauer M wird.

In der folgenden Tabelle sind die nach der letzten Formel berechneten Molekulargewichte den wirklichen gegenüber gestellt.

Salz	M berechnet	M
KCl	73·53	74·0
KBr	123	119·1
KJ	163·6	166
$KClO_3$	154·68	132·6
$KBrO_3$	186·61	167·1

Salz	M berechnet	M
$NaCl$	56·92	58·5
$NaBr$	102·83	103
NaJ	159·56	149·9
$NaClO_3$	105·19	106·5

Für die Natriumsalze und für die Halogenverbindungen des Kaliums stimmen die Zahlen ziemlich gut überein, während die Kaliumsalze der Oxysäuren Differenzen bis zu 16% aufweisen. Man könnte den Grund dieser Abweichungen vielleicht darin suchen, dass man zur Konstantenberechnung die Salze der Oxysäuren hinzugezogen hat. Da sie einen ganz anderen Charakter haben, hätten sie möglicherweise für sich betrachtet werden müssen. Ich berechnete daher α, K_1 und K_2 dieser Salze für sich. Sie wichen gar nicht bedeutend von den allgemein gefundenen Werten ab, denn $\alpha = 11·45$.

Salz	K_1	K_2
$KClO_3$	2205	192·6
$KBrO_3$	2236	195·3
im Mittel	2221	194

Mit diesen Konstanten berechnet sich das Molekulargewicht von

Salz	K_1	K_2
$KClO_3$	150·5	132·6
$KBrO_3$	190·4	167·1

Die Differenz beträgt immer noch 12%, es muss wohl eine der Beobachtungsgrössen falsch gewesen sein. Nimmt man z. B. an, dass Δ für $KClO_3$ 1·3° statt 1·2° betrage, so verschiebt sich das berechnete Molekulargewicht von 154·8 auf 142·8. Dieser Hinweis möge genügen, zu zeigen, dass die Temperaturbeobachtungen bis auf $^1/_{100}{}^0$ genau sein müssen.

Für die Lithiumsalze erhielt ich folgende Tabellen:

Salz	Mol.-Gew.	Δ	*So*	*Su*	C_1	C_2
Li Cl	42·5	+ 6·7°	0·0005 g	0·0145 g	0·0023 g	0·0682 g
Li Br	87	+ 4·6°	0·0013 „	0·0280 „	0·0030 „	0·0644 „

α berechnet sich zu 11·32.

Salz	K_1	K_2
LiCl	1797	158·8
LiBr	1785	157·7
im Mittel	1791	158·2

Das Verhältnis der nach diesen Konstanten berechneten Molekulargewichte zu den wirklichen zeigt sich im nächsten Schema;

Salz	*M* berechnet	*M*
LiCl	41·74	42·5
LiBr	91·3	87

Um die Konstanten zu prüfen, nahm ich eine Bromlithiumlösung von unbekanntem Gehalte und berechnete mit Hilfe von K_1 und K_2 das Molekulargewicht des Salzes. Ich hatte gefunden:

$$\Delta = +\,2{\cdot}55;\ So = 0{\cdot}0006\,\mathrm{g};\ Su = 0{\cdot}0141\,\mathrm{g}.$$

Nach der Formel: $M = \frac{200}{\Delta}(K_2\,Su - K So_1)$ erhielt ich für $M = 90{\cdot}7$ statt 87.

Es lassen sich demnach die gefundenen Konstanten für ganz verschieden starke Lösungen anwenden. Zum Schlusse werde ich dazu noch einige Beispiele geben.

Ich stelle im folgenden noch einmal die Konstanten der untersuchten einwertigen Salze zusammen:

Salze	α	K_1	K_2
Lithium S.	11·32	1791	158·2
Natrium „	11·37	1781	156·6
Kalium „	11·36	2146	188·9

Ehe ich eine Betrachtung an diese Zahlen anknüpfe, möchte ich noch einige zweiwertige Salze betrachten.

Am besten eigneten sich dazu die Halogenverbindungen von Calcium, Strontium und Baryum.

Salze	Mol.-Gew.	Δ	*So*	*Su*	C_1	C_2
$CaCl_2$	111	+ 12·6°	0·0013 g	0·0390 g	0·0023 g	0·0703 g
$CaBr_2$	200	+ 7·7°	0·0026 „	0·0597 „	0·0026 „	0·0597 „
CaJ_2	293·7	— 0·5°	0·0063 „	0·0863 „	0·0043 „	0·0587 „

α berechnete sich aus:

Berechnet aus	α
$CaCl_2$ und $CaBr_2$	14·01
„ „ CaJ_2	14·00
$CaBr_2$ „ CaJ_2	14·00
im Mittel	14·00

Der Mittelwert für α liefert folgende Konstanten:

Salz	K_1	K_2
$CaCl_2$	4630	330·7
$CaBr_2$	4627	330·5
CaJ_2	4666	333·3
im Mittel	4641	331·5

Mit diesen Werten berechnen sich die Molekulargewichte zu nachstehenden Grössen:

Salz	*M* berechnet	*M*
$CaCl_2$	111	111
$CaBr_2$	200·6	200
CaJ_2	252	293·7

Die beiden letzten Zahlen stimmen nicht, da sich CaJ_2 beim Trocknen zersetzte.

Berechnet man nach der Formel:

$$\Delta = K_2 C_2 - K_1 C_1$$

die Temperaturen für die Calciumsalze und vergleicht sie mit den beobachteten, so erhält man folgende Tabelle:

Salze	Δ berechnet	Δ beobachtet
$CaCl_2$	+ 12·63°	+ 12·6°
$CaBr_2$	+ 7·72°	+ 7·7°
CaJ_2	— 0·49°	— 0·5°

Für die Strontiumsalze habe ich die in der nächsten Tabelle stehenden Zahlen beobachtet.

Salz	Mol.-Gew.	Δ	*So*	*Su*	C_1	C_2
$SrCl_2$	158·5	+ 12·6	0·0015 g	0·0538 g	0·0019 g	0·0679 g
SrJ_2	341	— 1·2	0·0070 „	0·1025 „	0·0041 „	0·0601 „

Obwohl diese Strontiumverbindungen mit 6 Wasser krystallisieren, wurden sie doch bei der Analyse wasserfrei erhalten; nur Bromstrontium konnte nicht in Rechnung gezogen werden, da es sich beim Abdampfen zersetzte. Δ ist für dies Salz $+ 8{\cdot}2^0$.

Die Konstanten für die Strontiumverbindungen lauten: $\alpha = 15{\cdot}55$.

Salze	K_1	K_2
$SrCl_2$	5110	328·6
SrJ_2	5105	328·3
im Mittel	5107	328·45

Mit diesen Mittelkonstanten erhält man nachstehende Werte für die Molekulargewichte:

Salze	*M* berechnet	*M*
$SrCl_2$	158·9	158·5
SrJ_2	347·1	341

Die berechneten Temperaturen verhalten sich zu den beobachteten wie folgt:

Salze	Δ berechnet	Δ beobachtet
$SrCl_2$	+ 12·598°	+ 12·6°
SrJ_2	— 1·199°	— 1·2°

Diese geringen Temperaturfehler bedingten auch die genaue Molekulargewichtsberechnung.

Um auch diese Konstanten auf ihre Richtigkeit hin zu prüfen, wurde das Molekulargewicht einer Strontiumsalzlösung von unbekanntem Gehalt berechnet. Beobachtet waren folgende Werte:

$$\Delta = 6{\cdot}7^0; \quad So = 0{\cdot}0008 \text{ g}; \quad Su = 0{\cdot}0285 \text{ g}.$$

Nach der Formel: $M = \frac{200}{\Delta}(K_2\,Su - K_1\,Su)$ wird $M = 157{\cdot}5$. Es war eine Chlorstrontiumlösung.

Ebenso wie die Strontium-Halogenverbindungen nicht vollständig untersucht werden konnten, gelang es auch nicht die Baryum-Halogenverbindungen alle in Rechnung zu ziehen.

Sobald sich BaJ_2 in Wasser gelöst hatte, bildete sich kohlensaurer Baryt. Als es mir doch einmal gelang bei Luftabschluss und durch Zusatz einiger Tropfen frisch bereiteter Jodwasserstoffsäure eine klare Lösung zu erhalten, zersetzte sich auch diese beim Vermischen mit Essigäther. Ich musste demnach auf die Verwendung von Jodbaryum verzichten, zumal ich auch um der Vergleichung mit den anderen Salzen willen kein anderes Gemisch anwenden durfte.

Die übrigen Baryum-Halogenverbindungen lieferten folgende Resultate:

Salze	Mol.-Gew.	Δ	So	Su	C_1	C_2
$BaCl_2$	207·95	+ 12·6	0·0017 g	0·0698 g	0·0016 g	0·0670 g
$BaBr_2$	297	+ 7·7	0·0041 „	0·0965 „	0·00265 „	0·06246 „

$$\alpha = 13{\cdot}09.$$

Salz	K_1	K_2
$BaCl_2$	3581	273·58
$BaBr_2$	3629	277·25
im Mittel	3605	275·4

Salz	M berechnet	M
$BaCl_2$	207·87	207·95
$BaBr_2$	306·43	297

Auch die Baryumverbindungen wurden wasserfrei erhalten.

Von zweiwertigen Salzen wurden noch einige Kobalt- und Kadmiumverbindungen untersucht.

Salz	Mol.-Gew.	Δ	So	Su	C_1	C_2
$CoCl_2$	130	+ 13·6	0·0004 g	0·0432 g	0·0006 g	0·0665 g
$CoBr_2$	218·5	+ 8·8	0·0012 „	0·0589 „	0·0011 „	0·0539 „

$$\alpha = 15{\cdot}55.$$

Salz	K_1	K_2
$CoCl_2$	3719	239·2
$CoBr_2$	3713	238·8
im Mittel	3716	239

Salz	M berechnet	M
$CoCl_2$	129·98	130
$CoBr_2$	218·59	218·5

Für die Kobaltsalze wurden ebenfalls beim Trocknen ohne Zersetzung die wasserfreien Verbindungen erhalten.

Während die Konstanten der Calcium-, Strontium-, Baryum- und Kobaltverbindungen ziemlich nahe bei einander lagen, weichen die Kadmiumsalze ganz ab.

Salz	Mol.-Gew.	Δ	So	Su	C_1	C_2
$CdCl_2$	183·1	+ 6·2 °	0·0029 g	0·0605 g	0·0032 g	0·0661 g
CdJ_2	365·8	— 20·55 °	0·2203 „	0·0824 „	0.1204 „	0·0451 „

$$\alpha = 2{\cdot}02.$$

Salz	K_1	K_2
$CdCl_2$	209	103·7
CdJ_2	210	103·8
im Mittel	210	103·8

Eine Zusammenstellung der Grössen für α, K_1 und K_2 der zweiwertigen Salze giebt folgendes Bild:

Salze	α	K_1	K_2
Calcium	14·00	4641	331·5
Strontium	15·55	5107	328·45
Baryum	13·09	3605	275·4
Kobalt	15·55	3716	239
Kadmium	2·02	210	103·8

Im grossen und ganzen sind die Werte von α, K_1 und K_2 bei analogen Salzen — vergleiche die Zusammenstellung der betreffenden Grössen für einwertige Salze — annähernd gleich, wenn die Löslichkeit der Salze in der oberen Schicht ungefähr gleich ist. Mit zunehmender Löslichkeit des Zusatzes im oberen Anteil sinkt α und mit dieser Grösse auch K_1 und K_2. Hierin finden wir auch die Erklärung für die Thatsache, dass die Bromverbindungen ausnahmslos eine niedere Mischungstemperatur zeigen als die Chlorverbindungen, und dass Δ bei den Jodverbindungen sogar negativ wird, denn

Salze	Δ	Salzgehalt in Prozenten in	
		So	Su
$LiCl$	+ 6·7°	3·33 %	96·67 %
$LiBr$	+ 4·6°	4·43 %	95·57 %
$NaCl$	+ 6·7°	3·06 %	96·94 %
$NaBr$	+ 4·6°	4·58 %	95·42 %
NaJ	— 0·7°	8·68 %	91·32 %

Salze	Δ	Salzgehalt in Prozenten in So	Su
KCl	+ 6·7°	3·98 %	96·02 %
KBr	+ 4·6°	5·04 %	94·96 %
KJ	— 0·7°	8·50 %	91·50 %
$CaCl_2$	+ 12·6°	3·32 %	96·68 %
$CaBr_2$	+ 7·7°	4·17 %	95·83 %
CaJ_2	— 0·5°	6·80 %	93·20 %
$SrCl_2$	+ 12·6°	2·73 %	97·27 %
SrJ_2	— 1·2°	6·41 %	93·59 %
$BaCl_2$	+ 12·6°	2·38 %	97·62 %
$BaBr_2$	+ 8·2°	4·07 %	95·93 %
$CoCl_2$	+ 13·6°	0·92 %	99·08 %
$CoBr_2$	+ 8·8°	5·00 %	95·00 %
$CdCl_2$	+ 6·2°	4·57 %	95·43 %
CdJ_2	—20·55°	72·78 %	27·22 %

Diese Tabelle zeigt aufs deutlichste den Zusammenhang der einzelnen Grössen.

Für $CdCl_2$ finden wir in den beiden Schichten ziemlich denselben Salzgehalt wie für $CaBr_2$ und $BaBr_2$, infolgedessen auch eine diesen Bromverbindungen naheliegende Temperaturdifferenz. Während $CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ dieselbe Grösse für Δ zeigen und auch annähernd gleichen Salzgehalt in dem oberen Anteil aufweisen, weicht $CoCl_2$ bedeutend ab, die Temperaturdifferenz ist daher auch eine grössere.

Die nächste Zusammenstellung giebt noch einmal die bis jetzt berechneten Konstanten zu einer Vergleichung.

Salze	α	K_1	K_2
Li	11·32	1791	158·2
Na	11·37	1781	156·6
K	11·36	2146	188·9
Ca	14·00	4641	331·5
Sr	15·55	5107	328·4
Ba	13·09	3581	273·6
Co	15·55	3716	239

Eine Betrachtung der Tabelle lehrt, dass die Werte von α für einwertige Salze nahezu gleich sind. Die für zweiwertige Salze liegen um 2 bis 4 Einheiten höher, zeigen aber bedeutend mehr Schwankungen. Man muss jedoch in Betracht ziehen, dass die untersuchten zweiwertigen Salze bei weitem nicht die Übereinstimmung aufweisen, wie die in Rechnung gezogenen einwertigen, die z. B. alle ohne Wasser krystallisieren, während die anderen dies nicht thun; die Calcium- und Strontiumsalze

krystallisieren mit 6 H_2O und die Baryumsalze mit 2 H_2O. Diese Konstitutionsverschiedenheit äussert sich auch in den Konstanten.

Um die gewonnenen Zahlen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich einige Gemische mit bestimmtem Salzzusatz vereinzelt untersucht. Die Konstanten konnten teilweise gar nicht berechnet werden, oder, falls sie zu berechnen waren, sollten sie nicht gesucht werden, denn ich wollte einige Molekulargewichtsbestimmungen mit Hilfe der schon gefundenen Konstanten machen. KNO_3 und KNO_2 lieferten mir folgende Zahlen.

Salz	M	Δ	So	Su
KNO_3	101	+ 3·7°	0·0019 g	0·0310 g
KNO_2	85	+ 4·8°	0·0015 „	0·0277 „

Berechnet man M mit den für die Kaliumsalze gefundenen Konstanten, so erhält man:

Salz	M berechnet	M
KNO_3	96·14	101
KNO_2	83·9	85

Bei beiden Salzen zeigt sich zwischen berechnetem und wirklichem Molekulargewichte genügende Übereinstimmung. Die Konstanten von $CuCl_2$ scheinen denen der Kobaltsalze ähnlich zu sein. Bei $CuCl_2$ hatte ich folgende Beobachtungen gemacht:

$$\Delta = 11{\cdot}8^0;\ So = 0{\cdot}0008\ \text{g};\ Su = 0{\cdot}0439\ \text{g}$$

Mit den Konstanten der Kobaltsalze ergiebt sich für $CuCl_2$ ein Molekulargewicht von 127·45 statt 134. Gewiss werden die Konstanten der Kupfersalze von denen der Kobaltsalze verschieden sein, aber sie werden sich ihnen sehr nähern, denn die Konstanten der zweiwertigen Salze liegen nahe zusammen.

So werden sich die Konstanten der Magnesiumsalze denen des Calciums anschliessen. Es geht dies auch schon aus der Stellung der beiden Elemente im periodischen System hervor. Berechnet man z. B. das Molekulargewicht des $MgCl_2$ mit den Konstanten der Calciumverbindungen, so erhält man Zahlen, die zwar um $15^0/_0$ von dem wirklichem Werte abweichen, die aber doch erkennen lassen, dass vor allem α sich eng an den Wert der Calciumsalze anschliesst. Die Beobachtungen über $HgCl_2$ liefern folgende Werte:

Salz	Δ	So	Su
$HgCl_2$	4·3°	0·0410 g	0·2488 g

Das niedrige $\varDelta$ und der ausserordentlich hohe Wert für *So* lassen eine deutliche Annäherung an die Kadmiumsalze erkennen. Dasselbe wird mit den Zinksalzen der Fall sein.

Diese drei Salze werden eine Gruppe mit sehr niedrigen Konstanten geben.

Dreiwertige Salze müssten im allgemeinen wieder einen vielleicht um 3 bis 4 Einheiten höheren Wert von α zeigen, als die zweiwertigen. Das von mir benutzte Salz $K_3Fe(CN)_6$ eignete sich nicht zur Untersuchung, da Gemische mit höherem Salzgehalt beim Abkühlen festes Salz ausschieden und mit wenig Salzzusatz der Gehalt des oberen Anteils so klein wurde, dass die Rechnung unmöglich wird. Ebenso erging es mir mit $K_4Fe(CN)_6$. Hier waren gar keine Bestimmungen möglich, während es mir mit $K_3Fe(CN)_6$ gelang aus zwei verschiedenen Lösungen α zu 18·38 zu bestimmen.

Sobald man die Methode verfeinert, wird es möglich sein, ziemlich genaue Molekulargewichtsbestimmungen zu bekommen. Vor allem muss man ein grösseres Quantum des Gemisches, statt 90 ccm vielleicht 300 ccm zur Beobachtung nehmen. Die Mischungstemperatur muss mit einem $^1/_{100}{}^0$ Thermometer gemessen werden. Die Erwärmung findet am besten in einem mit Wasser gefüllten Becherglase statt. Das Wasser kann ja bis 1° vor der Mischungstemperatur vorgewärmt sein. Unter fortwährendem Rühren sowohl des Gemisches wie des Wassers steigert man langsam die Temperatur und liest im gegebenen Momente ab.

Zur Inhaltsbestimmung verwende man wenigstens 10 ccm der einzelnen Schichten. Ich konnte nicht so viel nehmen, da bei 90 ccm Gemisch und Zimmertemperatur der obere Anteil nur 6—8 ccm betrug. Bequemer als die Abdampfungsmethode ist das Titrieren einer bestimmten Menge jeden Anteils.

Soweit es anging, ist dies zur Kontrolle bei den Versuchen gethan worden.

Hier ein Beispiel für Bromlithium. Ich erhielt nach der Abdampfungsmethode

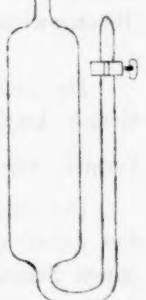
Salzgehalt in	
So	*Su*
0·0013 g	0·0284 g
0·0006 „	0·0141 „

beim Titrieren von je 5 ccm beider Anteile brauchte ich

für 5 ccm *So*	für 5 ccm *Su*
0·15 ccm $AgNO_3$	3·26 ccm $AgNO_3$
0·087 „ „	1·68 „ „

Dies entspricht

$Ag\,NO_3$	$Li\,Br$ titriert	$Li\,Br$ abgedampft
0·15 cbcm	0·0013 g	0·0013 g
0·087 „	0·0007 „	0·0006 „
3·26 „	0·02836 „	0·0284 „
1·68 „	0·0146 „	0·0141 „



Bringt man das einige Grade über die Mischungstemperatur erhitzte, ternäre Gemenge in ein Gefäss von nebenstehender Gestalt, kühlt das Ganze im Wasserbade ab, und beobachtet man dann an einer Skala die Kontraktion der Flüssigkeit von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}{}^0$ im langen Rohr, so erhält man bei der Mischungstemperatur einen Sprung in der Kurve, da hier die Kontraktion plötzlich sehr stark wird, dann aber wieder regelmässig verläuft.

III.

Bei dem Suchen nach einem passenden Gemisch sammelte ich einige Beobachtungen über das Verhalten von Lösungen mit begrenzter Mischbarkeit, und von Flüssigkeiten, die sich gar nicht mischen, bei Zusatz eines gemeinsamen Lösungsmittels.

Ich erweiterte diese Beobachtung noch durch nachstehende Versuche. Die Ausbeute war sehr gering. In ein Becherglas wurden eine bestimmte Anzahl von cbcm eines mit Wasser nicht oder schwer mischbaren Körpers gebracht, hierzu wurde eine bestimmte Menge Alkohol gegeben und dann durch eine Bürette Wasser bis zur Trübung zugesetzt.

Es brauchen:

Amylalkohol	absol. Alkohol	H_2O bei 9.10°	H_2O bei 19.20°
3 cbcm	3 cbcm	3·21 cbcm	3·50 cbcm
3 „	6 „	10·35 „	10·80 „
3 „	9 „	18·34 „	19·10 „
3 „	12 „	27·47 „	29·15 „
3 „	15 „	41·25 „	43·15 „

Es fällt zunächst ins Auge, dass die Mischbarkeit von Amylalkohol, Alkohol und Wasser mit steigender Temperatur, wenn auch langsam, zunimmt.

Dasselbe zeigt auch die nächste Tabelle:

Amylalkohol	absol. Alkohol	H_2O bei 13.30°	H_2O bei 17.40°
3 cbcm	3 cbcm	3·36 cbcm	3·47 cbcm
6 „	3 „	2·20 „	2·25 „
9 „	3 „	2·10 „	2·15 „
12 „	3 „	2·10 „	2·10 „
15 „	3 „	2·10 „	2·10 „

Bei verschiedenem Gehalt an Amylalkohol und immer gleichem Zusatz von absolutem Alkohol nähert sich die Mischbarkeit mit Wasser einem bestimmten Grenzwert.

Da bei den angegebenen cbcm Wasser sich Trübung zeigt, also die Scheidung in zwei Schichten beginnt, so nahm ich die erhaltenen Zahlen zur Rechnung. Im untern Anteil befindet sich hauptsächlich Wasser und Alkohol mit wenig Amylalkohol, im oberen Teile sind hauptsächlich Amylalkohol, Alkohol und Spuren von Wasser. Bezeichnet man Wasser mit w, Alkohol mit a, Amylalkohol mit α, so meinte ich den Gleichgewichtszustand durch folgende Formel ausdrücken zu können

$$(\alpha - x)(a - y)z = (w - z)xy.$$

Da nach der ersten Tabelle $\alpha - x$ konstant ist — die zugesetzte Menge Amylalkohol bleibt unverändert —, so vereinfacht sich die Formel, wenn man $\frac{(\alpha - x)z}{xy} = f$ setzt, in $f(a - y) = w - z$.

Die ausgeführten Rechnungen stimmen in keiner Weise. Es rührt dies daher, dass die Wasser- und Amylalkoholmengen, die in die einzelnen Schichten übertreten, bei verschiedenem Alkoholzusatz als konstant angesehen wurden.

Berechnet man einmal die Alkoholmenge, die in den untern Anteil geht, nach der Formel

$$\alpha(a - x) = wx,$$

indem man annimmt, dass der Amylalkohol nur in der oberen Schicht verbleibt, so erhält man für x in

$$3\ (3 - x) = 3{\cdot}21\,x;\quad x = 1{\cdot}45$$
$$3\ (6 - x) = 10{\cdot}35\,x_1;\quad x_1 = 1{\cdot}42$$
$$3\ (9 - x) = 18{\cdot}34\,x_2;\quad x_2 = 1{\cdot}26$$
$$3\,(12 - x) = 27{\cdot}47\,x_3;\quad x_3 = 1{\cdot}18$$
$$3\,(15 - x) = 41{\cdot}25\,x_4;\quad x_4 = 1{\cdot}02$$

Für die bei höherer Temperatur beobachteten Werte bekommt man für x folgende Grössen: $x = 1{\cdot}41$; $x_1 = 1{\cdot}30$; $x_2 = 1{\cdot}22$; $x_3 = 1{\cdot}11$; $x_4 = 0{\cdot}98$.

Man sieht, die Mengen Alkohol, die in den unteren Teil gehen, nehmen ziemlich stark ab.

In der Tabelle mit wechselndem Amylalkoholzusatz und konstantem Alkoholbestandteil wächst x. Die einzelnen Werte betragen für die niedrigere Temperatur $x = 1{\cdot}41$; $x_1 = 2{\cdot}20$; $x_2 = 2{\cdot}43$; $x_3 = 2{\cdot}55$· $x_4 = 2{\cdot}60$. Für die höhere Temperatur ist $x = 1{\cdot}39$; $x_1 = 2{\cdot}22$; $x_2 = 2{\cdot}42$; $x_3 = 2{\cdot}55$; $x_4 = 2{\cdot}60$.

Die Mischbarkeit der verschiedenen Chloressigester mit Alkohol und Wasser liefert folgende Resultate:

Verhältnis von Ester und Alkohol		H_2O Zusatz bei		
		Mono-	Di-	Trichloressigäther
3 cbcm	3 cbcm	1·32 cbcm	0·90 cbcm	0·65 cbcm
3 „	6 „	4·01 „	2·45 „	1·80 „
3 „	9 „	7·30 „	4·33 „	3·02 „
3 „	12 „	10·78 „	6·60 „	4·50 „
3 „	15 „	16·16 „	9·20 „	6·50 „
3 „	18 „	22·16 „		
3 „	21 „	28.74 „		

Die Werte für x sind folgende:

x bei	Mono-	Di-	Trichloressigäther
x	2·08	2·31	2·46
x_1	2·59	3·30	3·75
x_2	2·62	3·68	4·48
x_3	2·61	3·75	4·80
x_4	2·35	3·69	4·73
x_5	2·14		.
x_6	2·00		.
			$x_9 = 3{\cdot}89$

Eigentümlich ist, dass zwischen x_3 und x_4 die Werte wieder abnehmen.

Es mögen im folgenden noch einige Tabellen über Mischbarkeit von Estern mit Wasser bei wechselndem Alkoholzusatz Platz finden:

Ester der Ameisensäure:

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei				
		Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Amylester
3 cbcm	3 cbcm	∞	∞	2·83 cbcm	3·45 cbcm	1·80 cbcm
3 „	6 „			7·50 „	8·83 „	5·17 „
3 „	9 „			13.50 „	14·75 „	8·77 „
3 „	12 „			21·60 „	21·45 „	12·64 „
3 „	15 „			30·60 „	29·65 „	17·01 „

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei				
		Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Amylester
3 cbcm	18 cbcm	∞	∞	53·00 cbcm [1])	39·00 cbcm	21·86 cbcm
3 „	21 „			∞	51·80 „	27·06 „
3 „	24 „				∞	32·31 „
3 „	27 „					38·31 „
3 „	30 „					44·50 „
3 „	33 „					50·71 „
3 „	36 „					57·82 „
3 „	39 „					65·21 „
3 „	42 „					77·05 „
3 „	45 „					85·10 „
3 „	48 „					94·20 „ [1])

Ester der Essigsäure:

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei				
		Methyl-	Äthyl-	Propyl-	Butyl-	Amylester
3 cbcm	3 cbcm	∞	6·00 cbcm	4·50 cbcm	2·08 cbcm	1·76 cbcm
3 „	6 „		∞	10·48 „	6·08 „	4·24 „
3 „	9 „			17·80 „	10·46 „	9·03 „
3 „	12 „			26·00 „	15·37 „	13·24 „
3 „	15 „			35·63 „	20·42 „	17·52 „
3 „	18 „			47·50 „	25·60 „	22·22 „
3 „	21 „			58·71 „	31·49 „	26·99 „
3 „	24 „			∞	37·48 „	32·14 „
3 „	27 „				43·75 „	37·23 „
3 „	30 „				50·74 „	42·66 „
3 „	33 „				59·97 „ [2])	48·41 „ [2])

Ester der Propionsäure:

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei		
		Methyl-	Äthyl-	Propylester
3 cbcm	3 cbcm	4·36 cbcm	2·32 cbcm	1·58 cbcm
3 „	6 „	12·52 „	6·87 „	4·70 „
3 „	9 „	∞	12·35 „	8·35 „
3 „	12 „		19·17 „	12·54 „
3 „	15 „		27·12 „	17·15 „
3 „	18 „		36·84 „	22·27 „
3 „	21 „		50.42 „	27·83 „
3 „	24 „		∞	33·75 „
3 „	27 „			40·24 „
3 „	30 „			47·15 „
3 „	33 „			54·65 „
3 „	36 „			63·18 „
3 „	39 „			71·59 „
3 „	42 „			83·05 „
3 „	45 „			93·91 „
3 „	48 „			107·46 „
3 „	51 „			126·84 „ [2])
3 „	54 „			149·00 „
3 „	57 „			∞

[1]) Die Trübung ist so gering, dass eine genaue Beobachtung unmöglich wird.

[2]) Es treten Fluorescenzerscheinungen auf, die weitere Beobachtungen abschneiden.

Ester der Buttersäure:

Verhältnis von Ester und Alkohol		H_2O Zusatz bei Methyl-	Äthyl-	Propylester
3 cbcm	3 cbcm	2·34 cbcm	1·66 cbcm	1·19 cbcm
3 „	6 „	6·96 „	5·00 „	3·55 „
3 „	9 „	12·62 „	8·81 „	6·13 „
3 „	12 „	19·45 „	13·10 „	9·05 „
3 „	15 „	28·13 „	17·82 „	12·31 „
3 „	18 „	38·80 „	23·25 „	15·90 „
3 „	21 „	55·64 „	29·04 „	19·68 „
3 „	24 „	∞	35·16 „	23·72 „
3 „	27 „		41·75 „	27·84 „
3 „	30 „		49·05 „	32·10 „
3 „	33 „		57·00 „	36·71 „
3 „	36 „		65·73 „	41·55 „
3 „	39 „		76·02 „	46.49 „
3 „	42 „		86·58 „	51·60 „ [1])
3 „	45 „		100·57 „	56·90 „
3 „	48 „		115·40 „	62·40 „
3 „	51 „		137·40 „	68·00 „
3 „	54 „		∞	73·85 „
3 „	57 „			

Ester der Valeriansäure:

Verhältnis von Ester und Alkohol		H_2O Zusatz bei Methyl-	Äthylester
3 cbcm	3 cbcm	1·66 cbcm	1·42 cbcm
3 „	6 „	5·06 „	4·14 „
3 „	9 „	9·03 „	7·18 „
3 „	12 „	13·40 „	10·51 „
3 „	15 „	18·41 „	14·13 „
3 „	18 „	24·00 „	18·09 „
3 „	21 „	30·09 „	22·40 „
3 „	24 „	36·72 „	26·83 „
3 „	27 „	44·15 „	31·70 „
3 „	30 „	52·37 „	36·62 „
3 „	33 „	62·25 „	41·81 „
3 „	36 „	74·15 „	48·00 „
3 „	39 „	91·45 „	53·13 „
3 „	42 „	∞	58·35 „
3 „	45 „		63·60 „
3 „	48 „		69·97 „
3 „	51 „		76·90 „
3 „	54 „		84·25 „
3 „	57 „		90·53 „
3 „	60 „		98·60 „
3 „	63 „		105·20 „
3 „	66 „		112·80 „
3 „	69 „		121·90 „ [1])
3 „	72 „		131·00 „
3 „	75 „		140·20 „
3 „	78 „		158·70 „
3 „	81 „		180·00 „

[1]) Siehe frühere Bemerkung.

Man sieht, mit Zunahme des *C*-Gehaltes verringert sich die Mischbarkeit. Es möge noch eine Zusammenstellung der isomeren Ester erfolgen:

$C_2H_4O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Methylester
3 cbcm	3 cbcm	∞

$C_3H_6O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Methyl-	Essigs. Methylester
3 cbcm	3 cbcm	∞	∞

$C_4H_8O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Propyl-	Essigs. Äthyl-	Proprions. Methylester
3 cbcm	3 cbcm	2·83 cbcm	6·00 cbcm	4·36 cbcm
3 „	6 „	7·50 „	∞	12·52 „
3 „	9 „	13·50 „		∞
3 „	12 „	21·60 „		
3 „	15 „	30·60 „		
3 „	18 „	53·00 „		
3 „	21 „	∞		

$C_5H_{10}O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Butyl-	Essigs. Propyl-	Propions. Äthyl-	Butters. Methylester
3 cbcm	3 cbcm	3·45 cbcm	4·50 cbcm	2·33 cbcm	2·34 cbcm
3 „	6 „	8·83 „	10·48 „	6·87 „	6·96 „
3 „	9 „	14·75 „	17·80 „	12·35 „	12·62 „
3 „	12 „	21·45 „	26·00 „	19·17 „	19·45 „
3 „	15 „	29·65 „	35·63 „	27·12 „	28·13 „
3 „	18 „	39·00 „	47·50 „	36·84 „	38·80 „
3 „	21 „	51·80 „	58·71 „	50·42 „	55·64 „ [1]
3 „	24 „	∞	∞	∞	∞

$C_6H_{12}O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Amyl-	Essigs. Butyl-	Propions. Prophyl-	Butters. Äthyl-	Valerians. Methylester
3 cbcm	3 cbcm	1·80 cbcm	2·08 cbcm	1·58 cbcm	1·66 cbcm	1·66cbcm
3 „	6 „	5·17 „	6·08 „	4·70 „	5·00 „	5·06 „
3 „	9 „	8·77 „	10·46 „	8·35 „	8·81 „	9·03 „

[1]) Siehe frühere Bemerkung.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Ameisens. Amyl-	Essigs. Butyl-	Propions. Propyl-	Butters. Äthyl-	Valerians. Methylester
3 cbcm	12 cbcm	12·64 cbcm	15·37 cbcm	12·54 cbcm	13·10 cbcm	13·40 cbcm
3 „	15 „	17·01 „	20·42 „	17·15 „	17·82 „	18·41 „
3 „	18 „	21·86 „	25·60 „	22·27 „	23·25 „	24·00 „
3 „	21 „	27·06 „	31·49 „	27·83 „	29·04 „	30·09 „
3 „	24 „	32·31 „	37·48 „	33·75 „	35·16 „	36·72 „
3 „	27 „	38·31 „	43·75 „	40·24 „	41·75 „	44·15 „
3 „	30 „	44·50 „	50·74 „	47·15 „	49·08 „	52·37 „
3 „	33 „	50·71 „	59·97 „ [1]	54·65 „	57·00 „	62·25 „
3 „	36 „	57·82 „		63·18 „	65·73 „	74·15 „
3 „	39 „	65·21 „		71·59 „	76·02 „	91·45 „
3 „	42 „	77·05 „		83·05 „	86·58 „	∞
3 „	45 „	85·10 „		93·91 „	100·57 „	
3 „	48 „	94·20 „ [1]		107·46 „ [1]	115·40 „ [1]	
3 „	51 „			126·84 „	137·40 „	
3 „	54 „			149·00 „	∞	
3 „	57 „			∞		

$C_7H_{14}O_2$.

Verhältnis von Ester zu Alkohol		H_2O Zusatz bei Essigs. Amyl-	Butters. Propyl-	Valerians. Äthylester
3 cbcm	3 cbcm	1·76 cbcm	1·19 cbcm	1·42 cbcm
„	6 „	4·24 „	3·55 „	4·14 „
„	9 „	9·03 „	6·13 „	7·18 „
„	12 „	13·24 „	9·05 „	10·51 „
„	15 „	17·52 „	12·31 „	14·13 „
„	18 „	22·22 „	15·90 „	18·09 „
„	21 „	26·99 „	19·68 „	22·40 „
„	24 „	32·14 „	23·72 „	26·83 „
„	27 „	37·23 „	27·84 „	31·70 „
„	30 „	42·66 „	32·10 „	36·62 „
„	33 „	48·41 „	36·71 „	41·82 „
„	36 „	54·24 „ [1]	41·55 „	48·00 „
„	39 „		46·49 „	53·13 „
„	42 „		51·60 „ [1]	58·35 „
„	45 „		56·90 „	63·60 „
„	48 „		62·40 „	69·97 „ [1]
„	51 „		68·00 „	76·90 „
„	54 „		73·85 „	84·25 „
„	57 „			90·53 „
„	60 „			98·60 „
„	63 „			105·20 „

Isomere Ester zeigen ungefähr gleiche Mischbarkeit mit Wasser.

Mit höherem Kohlenstoffgehalt nimmt die Mischbarkeit der Ester mit Wasser und Alkohol rasch ab; man vergleiche die Tabellen über die Ester der verschiedenen Säuren. Die Mischbarkeit isomerer Ester

[1] Siehe frühere Bemerkung.

mit Wasser und Alkohol nimmt mit dem Kohlenstoffgehalt des Säureradikals zu.

Vergleicht man aber die Werte in den Tabellen der Ester $C_5H_{10}O_2$; $C_6H_{12}O_2$; $C_7H_{14}O_2$, so bemerkt man, dass die isomeren Ester der Ameisen- und Essigsäure eine Ausnahmestellung einnehmen. Zwar steigt auch hier die Mischbarkeit mit der Kohlenstoffzahl des Säureradikals, doch liegen diese Werte höher, als die der isomeren Ester der Propion-, Butter- und Valeriansäure, die auch wieder ein Steigen der Mischbarkeit zeigen.

Diese Arbeit wurde im physik.-chem. Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Ostwald, für das allezeit bewiesene freundliche Interesse und für stets bereitwilligst erteilte wertvolle Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Leipzig, phys.-chem. Laboratorium, Dezember 1891.

Zur Theorie der Lösungen.

Von

J. H. van't Hoff.

(Mit einer Figur im Text.)

Antwort an Lothar Meyer.

Unter dem nämlichen Titel erschien neulich von Lothar Meyer[1]) ein Angriff auf die von mir vertretenen Ansichten, eine Fortsetzung also unserer damals in dieser Zeitschrift geführten Diskussion[2]).

Nur schwer hat sich mein Gegner entschlossen, diese Bemerkungen zu veröffentlichen; dennoch geschah es, weil trotz der ersten Warnung mein „Gesetz“ in zahllosen Abhandlungen als unumstössliches Dogma behandelt wird. — Auch mir ist es zuwider, noch einmal dem verehrten Kollegen gegenübertreten zu müssen; wird doch allmählich von der Geduld der sich für osmotischen Druck Interessierenden zu viel verlangt; ist ja ein Leser am Ende auch ein Mensch.

Die Einwände Meyer's fassen sich in zwei Sätze zusammen:

1. Meine Auffassungen können sich nur auf direkte osmotische Druckmessungen gründen;
2. Werden aber eben von diesen direkten Druckmessungen widerlegt;

und wenn mein Gegner dann schliesslich Baco sagen lässt, was von meinem Vorgehen zu denken sei: „Gestit enim mens exsilire ad magis generalia, ut acquiescat et post parvam moram fastidit experientiam“, würde alles für mich gar grausam aussehen, falls ich nur Lateinisch verstände, was leider nicht der Fall ist.

In Bezug auf die erste Behauptung ist zu wiederholen, dass bekanntermassen meine Hauptstütze eben nicht in den osmotischen Messungen zu finden ist, sondern in der Bestimmung der mit osmotischem Druck in notwendiger und quantitativ bekannter, also berechenbarer Weise zusammenhängenden Grössen:

---

[1]) Sitzungsber. der Königl. Preuss. Akad. XLVIII, 993.

[2]) Diese Zeitschr. V, 23, 174.

a. die isotonischen Koëffizienten;
b. die Gefrierpunktserniedrigung;
c. die Tensionsabnahme;
d. die Siedepunktserhöhung;
e. die Änderung der Gaslöslichkeit durch Druck;
f. die Teilungskoëffizienten.

Das kolossale hier gesammelte Material bildet die wesentliche Stütze und hat nur für Meyer keinen Wert, weil er die notwendige Beziehung zum osmotischen Druck leugnet. Hierauf einzugehen scheint mir aber erst dann an der Zeit, falls die für jeden Einzelfall auf Thermodynamik fussenden Beweise zu widerlegen gesucht werden.

Dass überdies, wie mein Gegner meint, die Einführung des osmotischen Drucks eine mindestens unnötige und ungeeignete Verwicklung sei, wird schon jetzt von der Geschichte widerlegt: Verwicklungen, selbst wenn nötig und geeignet, verschaffen sich nur langsam Eingang und werden nicht in kurzer Frist in zahllosen Abhandlungen als unumstössliches Dogma behandelt.

Es erübrigt also nur die zweite Behauptung: „die osmotischen Messungen widersprechen meinen Ansichten".

Wie dürftig und unvollständig nun auch das diesbezüglich gesammelte Beobachtungsmaterial ist, eine sachgemässe Beurteilung wird dennoch zeigen, dass ein recht befriedigendes Resultat vorliegt, und ich werde demnach Meyers Einwände Schritt für Schritt verfolgen und durch einige neue Messungen beleuchten. Es handelt sich um:

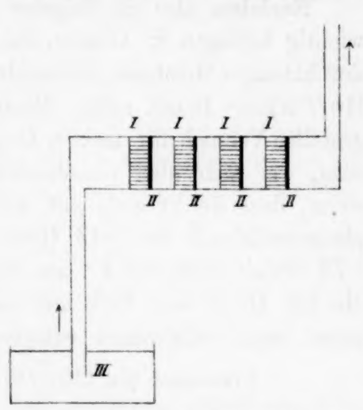
I. Rohrzucker mit Ferrocyankupfermembran.
II. Rohrzucker mit anderen Membranen.
III. Salpeter. IV. Kaliumsulfat.
V. Seignettesalz. VI. Zuckerchlornatrium.

In Bezug auf I sind wir einig, auch mein Gegner giebt hier sehr gute Übereinstimmung zu.

Anders mit II. Pfeffer fand den osmotischen Druck in 1% Zucker-Lösung bei Benutzung einer Berlinerblau- und Calciumphosphatmembran 36, statt der berechneten, auch für Ferrocyankupfermembran gefundenen 52 cm; und hieran knüpft Meyer die prinzipielle Äusserung, „dass der osmotische Druck mit der Natur der Membran sich ändert", und will dies „Gesetz" experimentell, nicht theoretisch widerlegt sehen.

Indes wenn irgend, dann ist eben hier die theoretische Beweisführung am Platze, da nur diese allgemein ist, während bei experimentellem Nachweis etwaiger Störungen in den Berlinerblau-Versuchen mein

Gegner sich mit Recht hinter der Unmasse anderer Membrane verstecken wird. Überdiess ist Ostwalds [1]) theoretischer Beweis so schlagend, dass es nur Einführung der obigen Zahlen bedarf, um zu erfahren, welche Konsequenzen Meyer auf sich nimmt. Er kann sich zum Aufpumpen von Wasser, eventuell für Laboratoriumszwecke, einer Ferrocyankupfer - Berlinerblau-Batterie nach beigehender Skizze bedienen, wo dann zwischen beiden Membranen abwechselnd 1% Zucker-Lösung und Wasser befindlich ist. Jede Zuckerzelle giebt einen Überdruck nach rechts von 52—36 = 16 cm Quecksilber, d. i. von zwei Metern Wasser; es reicht also etwa ein Liter Lösung für Speisung eines jeden Stocks auf Ewigkeit.



I Berlinerblau, II Ferrocyankupfer, III Wasserreservoir.

III. In Bezug auf Salpeter mit Ferrocyankupfermembran stellt mein Gegner die gut stimmenden Zahlen von Pfeffer und Adie neben die von mir verlangten und freut sich über die bis um 100% betragende Abweichung. Meyer verschweigt dabei jedoch, wiewohl er es ganz genau weiss, dass die benutzte Membran Salpeter durchlässt und also obige Zahlen für die betreffende Entscheidung nicht in Betracht kommen. Auch Pfeffer war sich hierüber schon ganz im klaren, und was Meyer zurückhält, sei hier deshalb wörtlich wiederholt [2]):

„In den Versuchen mit Salpeter wurden Lösungen von resp. 1, 2 und 4% Gehalt eingefüllt und dann die durch Diosmose verminderte Konzentration aus dem spezifischen Gewicht ermittelt. Dieselbe war gesunken:

von 1 auf 0·8,
von 2 auf 1·43,
von 4 auf 3·3."

Offenbar meint mein Gegner nicht, dass bei dieser Sachlage, z. B. im letzten Falle, der betrachtete Enddruck von 436·8 cm dem osmotischen Druck der 3·3% Lösung entspricht. Auch davor warnt schon Pfeffer [3]):

„Deshalb möchte ich auch auf die in nachstehender (Salpeter-) Tabelle mitgeteilten Resultate keinen besonderen Wert legen"; und überdies ist ganz neuerdings durch Tammann [4]) die Permeabilität des Ferro-

[1]) Lehrb. d. allg. Chemie, 1, 2. Aufl. 1891. 662.
[2]) Osmotische Untersuchungen, 1877, 113.
[3]) l. c. 82. [4]) Diese Zeitschrift 9, 97.

cyankupfers für Salpeter und die dadurch veranlasste Druckänderung vollkommen klargelegt.

Nachdem also die Salpeter-Einwände zu heben sind, ist es überaus wichtig beifügen zu können, dass eben Salpeter, mit für denselben undurchlässiger Membran untersucht, vollkommen den zu erwartenden „van't Hoff'schen" Druck zeigt. Zwar hat dieser mit anderer Membran angestellte Versuch für meinen Gegner keinen Wert, aber es ist doch gut, dass, wer sich über osmotischen Druck bei Salpeter orientieren will, weiss, dass de Vries[1]) mit dem für dies Salz impermeabalen Protoplasmenschlauch für 0·13 Grammmolekel pro Liter einen i-Wert von 1·76 erhielt, während 1·8 aus der Leitfähigkeit berechnet wurde. Auch die von Herrn van Eek hier neulich ausgeführte Gefrierpunktsbestimmung ergab vollkommen entsprechendes:

Grammmol. pro Liter (N)	Erniedrigung (d)	$i = \frac{d}{1·89\ N}$
0·2304	0·74	1·70
0·1152	0·394	1·81
0·0576	0·205	1·88
0·0288	0·1	(1·84)[2])

Salpeter ist also, sachgemäss beurteilt, ebenso beruhigend wie Zucker.

IV. „Kaliumsulfat, mit Ferrocyankupfermembran untersucht, zeigt Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, wenn man eine bis fast zur Verdoppelung der Molekularzahl gehende Dissociation annimmt, wie sie auch von der starken Gefrierpunktserniedrigung gefordert wird." Diese eigenen Worte Meyers zeigen, dass wir in der Hauptsache einig sind, wiewohl ich meinerseits bei diesem ebenfalls durch Ferrocyankupfer diosmierenden Salze eher auf die scharfe damals von de Vries geführte Prüfung verweise, wobei für 0·1 Grammmolekel pro Liter ein i-Wert von 2·3 statt des berechneten 2·34 gefunden wurde.

V. Seignettesalz mit Ferrocyankupfermembran scheint wieder schlimm, dennoch wiederhole ich Meyers Tabelle, eben weil daraus seitdem durch die Gefrierpunktsbestimmungen von Herrn van Eek eine sehr willkommene Bestätigung geworden ist:

Grammmol. pro Lit. (N)	Temp.	Osm. Dr.	van't Hoff'scher Dr.	$i = \frac{\text{Osm. Dr.}}{\text{v. H. Dr.}}$
0·0213	12°4	91·6	37·8	2·42
„	14°2	90	38	2·37
„	37°3	98·3	41	2·4
0·0333	13°3	147·6	59·3	2·49
„	36°6	156·4	64·2	2·44

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 109.

[2]) Hier sind die aus Erniedrigungen von 0°,1 und weniger berechneten Werte eingeklammert, weil 1 Tausendstel Grad darin schon 1% Fehler veranlasst.

Warum hat mein Kollege, als er betont, „dass man hier eine durch Dissociation fast verdreifachte Molekelzahl annehmen muss, während die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, wenn sie der des neutralen Kalisalzes ungefähr gleich ist (= 36 nach Raoult), nur eine Dissociation bis nahe zur zweifachen Molekelzahl annehmen lässt“, nicht auch Raoults Wert für das Natriumsalz (= 44·2) erwähnt, wobei schon 2·34 für i herauskommt? Auch kann ihm kaum unbekannt sein, dass Raoults Zahlen sich auf bedeutend höhere als die obigen Konzentrationen beziehen, und auch aus diesem Grunde ein Steigen von i zu erwarten ist. Folgende, bei entsprechenden Konzentrationen, mit Seignettesalz selbst angestellten Versuche zeigen denn auch faktisch Übereinstimmung:

Grammmol. pro Lit. (N)	Erniedrigung (d)	$i = \frac{d}{1{\cdot}89\,N}$
0·0694	0·32	2·44
0·0347	0.164	2·50
0·0173	0·082	(2·51)

Eine Übereinstimmung, so befriedigend, wie man beim schwach diosmierenden Charakter des betreffenden Körpers nur einigermassen verlangen kann.

VI. Beim Zuckerchlornatrium schliesslich ist meinem Gegner etwas für einen Oberrichter überaus bedenkliches passiert, wovor ihn einiges Zutrauen in die Entwickelungen seines jüngeren Kollegen wohl geschützt hätte. In vorigen Fällen ging es noch so so, aber „hier finden wir keinerlei Übereinstimmung“ kursiviert Meyer, nach Durchmusterung folgender Tabelle mit Beischrift:

Grammmol. pro Lit.	Temp.	Osm. Dr.	v. H. Dr.
0·0293	14·5	67	52·1
„	15	65·9	52·4
„	37·9	67·1	56·5

„Der van't Hoff'sche Druck ist hier (kollegialiter) berechnet, unter der höchst unwahrscheinlichen Voraussetzung, dass Rohrzucker und Kochsalz auch in Lösung zu einer einzigen Molekel verbunden bleiben. Macht man die Annahme, dass sie sich bei der Auflösung trennen, so ergiebt sich der van't Hoff'sche Druck zu 104 cm und 113 cm. Nehmen wir auch noch das Kochsalz in seine Ionten zerfallen an, so haben wir 156 cm und 170 cm, statt des beobachteten Druckes von 67 cm. Hier finden wir keinerlei Übereinstimmung.“

Schlagen wir indes Pfeffers Tabelle S. 116 auf, aus der obige Zahlen entlehnt sind, so finden wir:

Temp.	S	O (Druckhöhe)
14·5	67	123·6
14	65·9	120·7
37.9	67·1	129·2

und entdecken, dass Meyer sich um eine Kolumne versehen hat und statt der Druckhöhe O die um 50 % verschiedenen S-Werte benutzt. Ist hier vielleicht etwas von Baco anwendbar?

Faktisch liegen nun die übersehenen Werte 120·7—129·2 zwischen den von Meyer ganz richtig gezogenen Grenzen 104 (113) und 156 (170). Beim diosmierenden Chlornatrium kann man kaum mehr verlangen.

So weit die Benutzung der Untersuchungen Pfeffers. Mit den Bestimmungen Adies[1]) ist womöglich noch flüchtiger verfahren. Von Adie's für jeden Körper bei verschiedenen Konzentrationen gefundenen i-Werten wird eine für ziemlich grosse Verdünnung (0,05 Grammmol. pro l) geltende gewählt und daneben die von Raoult für öfters 10-prozentige Lösung gefundenen Zahlen gestellt. So entsteht die Tabelle:

Formel	i gef.	i ber.	Abweichung
KNO_3	1·39	1·5	8%
$NaNO_3$	1·51	1·7	11%
K_2SO_4	1·5; 1·96	2	25%; 2%
$(NH_4)_2SO_4$	2·36	2	18%
KI	1·58	1·8	13%
Na_2HPO_4	1·62	2	19%
$Na_2H(C_6H_4O_7)$	3·86	2	93%
$FeCy_6K_4$	3·07	2·5	23%
$K(SbO)C_4H_4O_6$	1·2	1	20%
$KHCO_3$	0·9	2 (K_2CO_3)	—

Nun ist aber beim besten Willen mit einer derartig angelegten Tabelle heutzutage nichts mehr zu machen, und ich muss mich wohl noch freuen, dass ich mit ein „stimmt meist leidlich gut" davongekommen. — Mit einer solchen Übereinstimmung bin ich aber durchaus unzufrieden; verfahre jedoch auch anders beim Vergleich.

Zunächst die Frage: „Welche der von Adie untersuchten Salze diosmieren derart, dass die bezüglichen Resultate zur Entscheidung nicht brauchbar sind?"

Zur Beantwortung dieser Frage wurden aus Glasrohr angefertigte Zellen benutzt, die unten mit in Pergament angebrachter Ferrocyankupfermembran geschlossen waren; nach Anfüllen mit 10% oder gesättigter Lösung blieben dieselben während eines oder mehrerer Tage in

[1]) Journal of the Chem. Soc. 1891. Trans. 344.

Wasser aufgestellt. Die in 12 Stunden durchgegangene Salzmenge wurde bestimmt; dort, wo nur geringe Diosmose sich herausstellte, wurde der Versuch unter Hinzufügung der Membranogene wiederholt. Folgendes ergab sich dabei:

Formel	Ohne Membranogene	Mit Membranogenen
KNO_3	80 Mill.	22 Mill.
$NaNO_3$	57 „	—
K_2SO_4	21 „	—
$(NH_2)_2SO_4$	33 „	—
KI	53 „	—
Na_2HPO_4	48 „	—
$Na_2H(C_6H_4O_7)$	12 „	2 Mill.
$FeCy_6K_4$	Spuren	Spuren
$K(SbO)C_4H_4O_6$ (ges.)	3 Mill.	Spuren
K_2CO_3	34 „	—
$Co_2Cy_{12}K_6$	9 „	Spuren
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Spuren	Spuren

Also sind von obigen Körpern nur geeignet:

Ferrocyankalium, Brechweinstein, Kobaltidcyankalium und etwa auch Dinatriumcitrat.

Alle sonstigen diosmieren ziemlich stark.

Dies Resultat war bei den vorliegenden Beobachtungen wohl ersichtlich; nach Pfeffer[1]) diosmiert ja NO_3K (also wohl auch $NaNO_3$), SO_4K_2 (also $N_2H_8SO_4$), ClK (also IK); von anorganischen Salzen war mithin kaum etwas zu erwarten. Bei den kohlenstoffhaltigen Verbindungen war Kaliumkarbonat von vornherein verdächtig, wo noch Ammoniumacetat diosmiert; dagegen gab die äusserst geringe Diosmose bei Seignettesalz und Ferrocyankalium einige Aussicht für Brechweinstein, Citronensäure und für Kobaltidcyankalium.

Betrachten wir nun, denn nur darauf kommt es an, die nicht oder kaum diosmierenden Körper genau:

I. Ferrocyankalium, das oben mit einem Defizit von 23% auftritt, war schon früher in dieser Beziehung untersucht, und es konnte sogar auf eine glänzende Übereinstimmung zwischen de Vries' osmotischen Bestimmungen und den Leitfähigkeitsergebnissen gewiesen werden. Jetzt, wo auch Gefrierpunktsbestimmungen[2]) ausgeführt sind, sei folgende Tabelle vorgebracht:

[1]) l. c. 48.

[2]) Ich habe hierbei mit Vorteil das Thermometer mit einem Sockel umgeben, welcher das gebildete Eis zum Teil in unmittelbarer Nähe des Thermometers festhält. Das Thermometer steht fest, mit Fernrohr wird abgelesen, immer 1° unterkühlt und dann eine Spur Eis eingebracht, alles unter fortwährendem Rühren.

Grammmol. pro Lit. (N)	i (Osm. best.)	Erniedrigung (d)	$i = \frac{d}{1{\cdot}89\,N}$
$^1/_{10}$	2·74—3·24 (de Vries)	0·552	2·92
$^1/_{20}$	3·02—3·12 (Adie)	0·3	3·17
$^1/_{40}$	3·18—3·66 „	0·162	3·43
$^1/_{80}$	3·21—3.54 „	0·086	(3·64)

Wir bekommen also für sämtliche Konzentrationen Werte, die entweder zwischen oder (im letzten Fall) ein paar Prozent oberhalb der Beobachtungsgrenzen liegen. Letzteres entspricht der bei verdünnten Lösungen notwendig eintretenden Diosmose, indem bekanntlich, schon durch Blausäuregeruch sich zeigend, bei grosser Verdünnung Cyankalium auftritt.

II. Brechweinstein, das oben ein Defizit von 20 % zeigt, hat Herrn van Eek zu einigen Bestimmungen veranlasst, welche zu folgender Tabelle führen:

Grammmol. pro Lit. (N)	i (Osm. best.)	Erniedrigung (d)	$i = \frac{d}{1{\cdot}89\,N}$
$^1/_{20}$	1·2 (Adie)	0·12	1·27
$^3/_{80}$	1·23 „	0·095	(1·34)
$^1/_{40}$	1·33 „	0·067	(1·42)

III. Kobaltidcyankalium, aus Kobaltoxyd, Cyankalium und Blausäure dargestellt, durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol gereinigt, führt zu folgenden Ergebnissen:

Grammmol. pro Lit. (N)	i (Osm. best.)	Erniedrigung (d)	$i = \frac{d}{1{\cdot}89\,N}$
$^1/_{40}$	5·85—6·19 (Adie)	0·285	6·03
$^1/_{80}$	6·08—6·35 „	0·145	6.14
$^1/_{160}$	6·43—6·40 „	0·075	(6·35)

IV. Dinatriumcitrat schliesslich bot spezielles Interesse mit seinem Defizit von 93 %. Liegt hier jedoch nicht ein Versehen seitens Adies vor? Das Dikaliumsalz ist von de Vries[1]) untersucht worden und ergab für 0,1 Grammmol. pro l i-Werte zwischen 2,32 und 2,47, während Adie bei 0,05 Grammmol. $i = 3{,}86$ findet, welcher Wert bei Verdünnung sogar bis 4,4 ansteigt.

Ich wage die Vermutung, dass, beim Umrechnen durch Adie, um die Hälfte zu hohe Werte gefunden sind, was bei Darstellung des Dinatriumcitrats durch Neutralisation zu $^2/_3$ vorkommen kann. Die nächste Tabelle mag als Probestein dahingestellt werden:

---

[1]) Pringsheim's Jahrbücher 1884, S. 464.

Grammmol. pro Lit. (*N*)	*i* (Osm. ber.)	Erniedrigung (*d*)	$i = \frac{d}{1{\cdot}89\, N}$
$^1/_{10}$	2·32—2·47 (de Vries)	0·464	2·46
$^1/_{20}$	$3{\cdot}86 = {}^3/_2 \times 2{\cdot}57$ (Adie)	0·246	2·6
$^1/_{40}$	$3{\cdot}79 = {}^3/_2 \times 2{\cdot}53$ „	0·128	2·71
$^1/_{80}$	$4{\cdot}4 = {}^3/_2 \times 2{\cdot}93$ „	0·069	(2·92)

Sämtliche den osmotischen Messungen entlehnte Bedenken verlieren also bei eingehender Betrachtung ihre Gültigkeit, und dort, wo nicht oder kaum diosmierende Körper untersucht wurden, sind die Ergebnisse im mindesten überaus beruhigend und berechtigen zur Prognose einer vollkommenen Bestätigung in nächster Zukunft. Während Pfeffers Versuche den grundliegenden Wert für Zucker, jetzt auch für Seignettesalz kennen lehrten, fügte Adie Ferrocyankalium, Kobaltidcyankalium, Brechweinstein und vielleicht auch Dinatriumcitrat hinzu.

Bei den schliesslichen mehr allgemeinen Betrachtungen scheint mir mein hochverehrter Gegner immer so zu verfahren, dass er in einfache Sachen Komplikationen bringt, womit er dann selber Schwierigkeit bekommt. Wiederum haben wir die im Grund zwecklose Frage: Was übt den osmotischen Druck aus? Wirklich, wie schon betont, ich kümmere mich schliesslich nur um dessen Grösse; da er sich dem Gasdruck gleich gezeigt hat, ist man geneigt an einen ähnlichen Mechanismus wie bei Gasen beim Zustandekommen zu denken. Wen dies aber auf falsche Wege führt, der lasse den Gedanken an Mechanismus einfach fort; und speziell derjenige, welcher, wie mein Gegner, meint, dass Ersatz oder Zudeckung einer durchlässigen Wand durch einen Metallschieber nichts in diesem Mechanismus ändert, setzt sich grosser Gefahr aus und wird sich, wie Meyer, über seine Schlussfolgerungen fortwährend wundern.

Diese Methode der Selbstverwickelung hat aber auch noch die Gefahr, dass in der Erregung über die nicht stimmenden Resultate, mit einem gewissen Enthusiasmus, um nicht zu sagen Schadenfreude, weiter gegangen wird. „Der van't Hoffsche Druck folgt aber auch gar nicht dem Boyleschen Gesetze, sobald man ihn für verschiedene Lösungsmittel berechnet“, welche Rechnung da nun so geführt wird, dass gleicher osmotischer Druck bei gleicher Gefrierpunktserniedrigung in verschiedenen Lösungsmitteln angenommen wird, und dann letztere Gleichheit bei Lösung von 1 Mol. in 100 Mol. eintreten soll. Hier ist wirklich als hörte man Pickering im vorigen Jahrhundert. Die zweite Ansicht wurde niemals von mir vertreten, die erstere wird es wohl nur von Meyer ganz allein. Nach meinen Entwickelungen

ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung $\frac{0{,}02\,T^2}{W}$, also, bei gleichem osmotischen Druck, wo gleichviel Molekülen im selben Raum, sind die respektiven Erniedrigungen $\frac{0{,}02\,T^2}{Ws}$ (s = spez. Gew. des Lösungsmittels), so entsteht, für verdünnte Lösungen bei gleichem osmotischen Druck

Stoff	Dichte (s)	W	T	Erniedrigung
Wasser	1	79	273	0°·189
Ameisensäure	1·24	55·6	„ + 9	0°·231
Essigsäure	1·054	43·2	„ + 17	0°·369
Äthylenbromid	2·19	12·9	„ + 8	0°.559
Benzol	0·895	29·1	„ + 5	0°·593
Nitrobenzol	1·195	22·3	„ + 5	0°·58
Naphtalin	0·982	35·5	„ + 80	0°·715
Thymol	0·948	27·5	„ + 40	0°·751

Auch wo mein Kollege meint, dass nach mir verschiedene Lösungen gleichen osmotischen Druck zeigen sollen, falls die relativen Tensionsabnahmen gleich sind, befindet er sich im Irrtum. Das soll ich wohl dort behauptet haben, wo ich, nach anderen, den Einfluss des Lösungsmittels ausser Acht gelassen habe.

Amsterdam, März 1892.

Über die Änderung des elektrischen Leitungsvermögens einer Lösung durch Zusatz von kleinen Mengen eines Nichtleiters.

Von

Svante Arrhenius.

Als ich im Jahre 1886 im chemischen Laboratorium des Polytechnikum zu Riga die Leitfähigkeit von Mischungen aus zwei leitenden Lösungen[1]) untersuchte, stellte ich auch die Frage auf: Wie leitet eine Lösung, welche sowohl Elektrolyte als auch Nichtelektrolyte enthält? Ich führte zur Beantwortung dieser Frage sehr viele Messungen aus, es war aber schwer aus deren Ergebnissen allgemeine Resultate abzuleiten, und aus diesem Grunde sind die diesbezüglichen Ziffern unveröffentlicht geblieben. Da aber an der einen Seite eine Übersicht über diese Messungen mir für die Beurteilung anderer von mir später ausgeführter[2]) sehr wünschenswert erschien, an der anderen Seite unsere in der Zwischenzeit ausserordentlich verbesserten Anschauungen über die Natur der Elektrolyse die Versuchsergebnisse in ein klares Licht stellen, so teile ich dieselben unten mit. Es sei mir erlaubt an dieser Stelle meinen Dank Herrn Prof. W. Ostwald auszusprechen, welcher mich, wie bei anderen Gelegenheiten, bei der experimentellen Untersuchung in jeder Hinsicht unterstützte.

1. Begrenzung der Untersuchung. Interpolationsformel.

Es sind schon einige Bestimmungen über die Leitfähigkeit von Wasser, einem Elektrolyt und einem Nichtleiter (Äthylalkohol) von Stephan[3]) und Lenz[4]) ausgeführt worden. Es ist aber unmöglich aus diesem Beobachtungsmaterial allgemeine Schlüsse zu ziehen. Um

[1]) Vgl. Arrhenius: Wied. Ann. Bd. **30**, 51 (1887). Bihang t. K. V. A-s Handlingar. Bd. 12. Afd. 1. Nr. 5. 1886.

[2]) Über die Diffusion, welche ich nächstens mitzuteilen hoffe.

[3]) Stephan: Wied. Ann. **16**, 673. 1882.

[4]) Lenz: Mém. d. l'Ac. Imp. d. St. Pétersbourg. Sér. **7**, T. 30. Nr. 9. 1882.

solche zu gewinnen, glaubte ich das Problem sehr bedeutend begrenzen zu müssen, indem nur solche Lösungen in Untersuchung kamen, welche einen überwiegenden Anteil Wasser enthielten. Dagegen wurde die Natur der benutzten Elektrolyte und Nichtleiter im weitesten Mass variiert. Wenn man eine Salzlösung auf ihre Leitfähigkeit untersucht und immer wachsende Mengen eines Nichtleiters zusetzt, unter Bedingung, dass das Volumen der Lösung durch Entziehen von Wasser konstant erhalten bleibt, so bemerkt man, dass die Leitfähigkeit allmählich abnimmt, anfangs ziemlich der zugesetzten Menge proportional, später recht unregelmässig. Wenn die zugesetzte Menge sehr klein ist, so kann man nicht ohne Berechtigung vermuten, dass das Lösungsmittel, wegen der kräftigen Wirkung des Wassers im Verhältnis zu derjenigen des zugesetzten Nichtleiters, in Bezug auf ihre dissociierende Einwirkung auf den gelösten Elektrolyt als sehr wenig verändert betrachtet werden kann. Man könnte folglich hoffen, dass unter diesen Umständen nur oder wenigstens hauptsächlich die physikalische Bedingung des Leitungsvermögens, nämlich die Reibung der Ionen gegen das Lösungsmittel, durch ihre Veränderung (Zunahme) die Abnahme der Leitfähigkeit verursachen würde. Wie unregelmässig die Verhältnisse liegen, wenn eine grosse Menge des Wassers durch einen Nichtelektrolyt ersetzt wird, kann man aus den erwähnten Untersuchungen von Lenz ersehen.

Die Mischungen sind genau so bereitet wie diejenigen, welche zu meinen gleichzeitig angeführten Bestimmungen über die innere Reibung [1]) dienten. Es kamen auch hauptsächlich dieselben Nichtleiter (dieselben Präparate) zur Verwendung, nämlich einige Alkohole (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamyl- und Allylalkohol, ausserdem Trimethyl- und Dimethyläthylkarbinol, Glycerin und Mannit), einige Zuckerarten (Dextrose, Rohrzucker und Milchzucker) und andere leicht lösliche Körper (Aceton, Äthyläther, sowie Essigsäure).

Es erübrigt nun nachzusehen, bis zu welchem Grade ungefähr wir Wasser in einer elektrolytischen Lösung gegen einen Nichtleiter austauschen können, ohne dass die einfachen Voraussetzungen, welche für kleine Mengen gelten sollen, sichtbar verletzt werden. Zu diesem Zweck suchen wir alle Versuche, bei welchen die Menge des Nichtleiters verändert wurde, durch eine Interpolationsformel darzustellen:

$$l = l_0 (1 - \alpha x + \beta x^2 + \cdots),$$

worin l_0 die Leitfähigkeit der wässerigen Lösung, l diejenige der

[1]) Arrhenius: Diese Ztschr. 1, 285, 1887. Bihang der Stockh. Akad. B. 13, Afd. 1, Nr. 5. 1887.

x Volumprozente des Nichtleiters haltende Lösung bedeutet, und α, β etc. empirische Koëffizienten sind, deren Anzahl so weit als möglich zu beschränken ist. Es zeigt sich nun bei der Berechnung, dass β sehr nahe dem Wert $\alpha^2/4$ liegt, so dass, wenn wir für kleine x die dritte und höhere Potenz von x vernachlässigen, l mit recht grosser Genauigkeit folgender Formel entspricht:

$$l = l_0 \left(1 - \alpha x + \frac{\alpha^2}{4} x^2\right) = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2,$$

worin nur ein empirischer Koëffizient vorkommt.

Mit Hilfe dieser Formel berechnen wir nun einige Versuche, wobei x ziemlich grosse Werte angenommen hat, und benutzen den l-Wert, welcher $x = 10$ entspricht, zur Bestimmung des α-Wertes. Wir finden so für l/l_0:

Leiter $^1/_{20}$-n. HCl.

		beob.	ber.
$x =$ 5%	Äthylalkohol	0·908	0·905
10	„	0·814	(0·814)
15	„	0·723	0·727
20	„	0·645	0·647
5	Aceton	0·925	0·924
10	„	0·851	(0·851)
20	„	0·719	0·714
30	„	0·603	0·591
40	„	0·503	0·479
50	„	0·419	0·378

Leiter $^1/_{100}$-n. HCl.

		beob.	ber.
5%	Methylalkohol	0·924	0·924
10	„	0·851	(0·851)
20	„	0·709	0·714
5	Äthylalkohol	0·914	0·911
10	„	0·827	(0·827)
20	„	0·651?	0·671
5	Propylalkohol	0·907	0·905
10	„	0·815	(0·815)
5	Isopropylalkohol	0·907	0·900
10	„	0·807	(0·807)
20	„	0·639	0·635
2·5	Aceton	0·964	0·963
5	„	0·929	0·926
10	„	0·854	(0·854)
20	„	0·727	0·721
3·63	Glycerin	0·922	0·924
6·75	„	0·864	0·861
14·78	„	0·709	(0·709)

Leiter $^1/_4$-n. NH_4Cl.

		beob.	ber.
$x =$ 7·16%	Glycerin	0·851	(0·851)
12·36	„	0·745	0·750
1·57	Rohrzucker	0·960	0·956
3·14	„	0·920	0·914
4·70	„	0·873	0·872
6·27	„	0·833	0·832
7·84	„	0·792	(0·792)
10·97	„	0·717	0·716

Leiter $^1/_{200}$-n. $NaCl$.

		beob.	ber.
2·5%	Äthylalkohol	0·946	0·943
5	„	0·883	0·886
10	„	0·779	(0·779)
20	„	0·605	0·586
2·5	Aceton	0·964	0·964
5	„	0·923	0·925
10	„	0·854	(0·854)
20	„	0·743	0·719
1·57	Rohrzucker	0·953	0·952
3·14	„	0·904	0·905
6·27	„	0·816	(0·816)

Leiter $^1/_8$-n. Oxalsäure.

		beob.	ber.
5%	Isobutylalkohol	0·868	0·870
10	„	0·749	(0·749)
5	Allylalkohol	0·868	0·865
10	„	0·739	(0·739)
2·5	Dimethyläthylkarbinol	0·934	0·934

Leiter $^1/_8$-*n*. Oxalsäure.		beob.	ber.	Leiter $^1/_2$-*n*. Essigsäure.		beob.	ber.
$x = 5\%$	Dimethyläthyl-			$x = 5\%$	Methylalkohol	0·861	0·859
	karbinol	0·871	(0·871)	10	„	0·730	(0·730)
2·5	Trimethylkarbinol	0·935	0·933	20	„	0·522	0·501
5	„	0·868	(0·868)	30	„	0·368	0·316
3·14	Rohrzucker	0·907	0·908	5	Äthylalkohol	0·854	0·847
6·27	„	0·818	0·820	10	„	0·708	(0·708)
9·41	„	0·736	(0·736)	20	„	0·477	0·466
4·66	Glycerin	0·884	0·881	5	Isopropylalkohol	0·837	0·838
8·95	„	0·777	(0·777)	10	„	0·690	(0·690)
3·44	Dextrose	0·898	0·896	20	„	0·455	0·437
9·71	„	0·721	(0·721)	5	Aceton	0·837	0·836
3·57	Mannit	0·900	0·903	10	„	0·688	(0·688)
7·72	„	0·795	(0·795)	20	„	0·455	0·433

Ausser den erwähnten Versuchen, welche bei einer Temperatur von 25° (durch einen Thermostat konstant gehalten) angestellt wurden, habe ich etwa zwei bis drei mal so viele angestellt, bei welchen die höchste Konzentration nicht mehr als 10 Prozent erreichte. Da sie alle ohne Ausnahme das Resultat ergeben, welches aus den oben gegebenen Daten abgeleitet werden kann, so führe ich dieselben hier nicht an. Der Schluss, zu welchen wir kommen, ist, dass man ohne Bedenken die gegebene Interpolationsformel bis zu Gehalten an Nichtleiter, welche etwa 10 Prozent erreichen, verwenden kann. Der Überschuss des beobachteten Wertes über den berechneten beträgt bei $x = 20$ im allgemeinen etwa 4 Proz., derjenige bei $x = 30$ etwa 15 Proz. Bemerkenswert ist, dass die Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werten für den besten Leiter, HCl, auch bei sehr hohen Gehalten an Nichtleiter sehr unbedeutend ausfallen, und für den schlechtesten Leiter, Essigsäure, am grössten sind.

Die unter ber. stehenden für 5%, aus den Daten für 10% desselben Nichtleiters berechneten Ziffern sind im allgemeinen etwas kleiner als die beobachteten, die mittlere Abweichung beträgt etwa 0·1 Proz., welche Ziffer die Abweichung der Interpolationsformel $l = l_0\left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2$ von der Erfahrung auf dem Gebiete 0 bis 10 Proz. Gehalt an Nichtleiter darstellt.

Dass eine ähnliche Formel:

$$l = l_0\left(1 - \frac{\alpha x}{2} - \frac{\beta y}{2}\right)^2$$

für Mischungen gilt, welche (ausser Elektrolyt und Wasser) x Proz. eines Nichtleiters (mit dem Koëffizienten α) und y Proz. eines anderen Nichtleiters (mit dem Koëffizienten β) enthalten, wenn $x + y$ nicht 10 über-

steigt, ist schon a priori äusserst wahrscheinlich, wird auch durch folgende Beispiele erwiesen:

Leiter $^1/_{40}$-*n*. Chlorkalium.		beob.	ber.	Leiter $^1/_{40}$-*n*. Bromkalium.		beob.	ber.
5%	Methylalkohol	0·912	—	5%	Methylalkohol	0·911	—
5 „	Äthylalkohol	0·883	—	5 „	Äthylalkohol	0·882	—
5 „	Isopropylalkohol	0·875	—	5 „	Äther	0·899	—
5 „	Äther	0·902	—	5 „	Aceton	0·919	—
5 „	Aceton	0·928	—	3·14%	Rohrzucker	0·906	—
5 „	Isopropylalkohol			3·14 „	„		
+ 5 „	Methylalkohol	0.796	0·793	+ 5%	Methylalkohol	0·821	0·821
+ 5 „	Äthylalkohol	0·767	0·766	+ 5 „	Äthylalkohol	0·788	0·794
+ 5 „	Äther	0·780	0·783	+ 5 „	Äther	0·810	0·810
+ 5 „	Aceton	0·804	0·808	+ 5 „	Aceton	0·833	0·829

Die Abweichungen zwischen den aus den Daten für die zwei gesonderten Nichtleiter berechneten Werten und den beobachteten sind nicht grösser, als dass sie aus Versuchsfehlern erklärt werden können.

2. Einfluss der Natur des Elektrolyten.

Nachdem wir jetzt gesehen haben, dass die oben gegebene Interpolationsformel bis zu Gehalten von etwa 10 Proz. (des Volums) gültig ist, können wir α aus einer beliebigen Beobachtung berechnen, bei welcher dieser Gehalt nicht überschritten wurde. Am meisten habe ich von den flüssigen Nichtleitern 5-prozentige Lösungen, von Rohrzucker 3·14-prozentige (= 5 g in 100 ccm Lösung) Lösungen benutzt. Um nun zuerst die Frage nach dem Einfluss der Natur und Verdünnung der Elektrolyte zu untersuchen, habe ich 55 verschiedene elektrolytische Lösungen mit sechs Nichtleitern (Methylalkohol, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Äther, Aceton und Rohrzucker) gemessen. α dürfte bis auf etwa 10 Einheiten der letzten Ziffer richtig sein (dies entspricht einer Genauigkeit von 0·5% im Werte von l/l_0). Man findet leicht, dass die α-Werte etwas variabel sind, dass aber innerhalb gewisser natürlicher Gruppen α, in Anbetracht der Grösse der Beobachtungsfehler, nahezu konstant bleibt (für einen gegebenen Nichtleiter).

Diese Gruppen sind:

1. Starke Säuren und Basen (untersucht HCl, HNO_3 und KOH).

2. Salze vom Typus KCl (untersucht KCl, KBr, KJ, KNO_3, NH_4Cl, NH_4NO_3, $NaNO_3$ und $NaC_2H_3O_2$).

3. Salze vom Typus K_2SO_4 (untersucht K_2SO_4, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3 und Na_2CO_3).

4. Salze vom Typus $BaCl_2$ (die am meisten dissociierten, untersucht CaN_2O_6, $SrCl_2$, $BaCl_2$, ZnN_2O_6, $ZnBr_2$, $CuCl_2$ und CuN_2O_6).

Ausser diesen Elektrolyten, deren Dissociationsgrad sehr gross ist, sind mehrere untersucht worden, welche sich durch einen kleinen Dissociationsgrad auszeichnen, z. B. schwache Säuren, Quecksilber- und Kadmiumsalze, Kupferacetat und Sulfate der schweren Metalle. Bei diesen Körpern ändert sich α sehr bedeutend mit der Konzentration, während dagegen bei den oben erwähnten Gruppen α recht konstant bleibt, wenn die Konzentration nur nicht allzu grosse Werte erreicht. Für diese Gruppen habe ich folglich Mittelwerte von α genommen. Die folgende Tabelle, welche ohne weitere Erklärungen verständlich sein dürfte, enthält den Wert von $1000\,\alpha$ bei 25°.

Gelöster Elektrolyt in -*n*.	Methylalkohol	Äthylalkohol	Isopropylalkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
$^1/_2$-Chlorwasserstoff HCl	17·4	19·6	20·9	16·5	17·2	24·6
$^1/_{20}$- " "	—	19·0	—	—	15·4	23·7
$^1/_{100}$- " "	15·3	17·5	19·0	15·5	14·6	22·2
$^1/_4$-Salpetersäure, HNO_3	16·0	18·7	19·9	16·6	15·2	25·2
$^1/_{200}$- " "	16·0	18·6	21·0	16·6	—	26·2
$^1/_{80}$-Kaliumhydrat, KOH	—	19·2	20·7	—	—	—
Mittel für Gruppe 1.	16·2	18·8	20·3	16·3	15·6	24·4
$^1/_{40}$-Chlorkalium, KCl	17·9	24·1	25·8	20·1	14·7	29·5
$^1/_{40}$-Bromkalium, KBr	18·2	24·3	26·3	20·8	16·7	30·8
$^1/_{40}$-Jodkalium, KJ	17·3	24·1	—	—	—	28·8
$^1/_{20}$-Kaliumnitrat, KNO_3	17·8	23·4	—	19·9	16·1	—
$^1/_{200}$- " "	16·5	22·5	—	—	—	29·4
$^1/_4$-Chlorammonium, NH_4Cl	18·5	23·4	—	18·0	17·5	27·5
$^1/_{40}$-Ammoniumnitrat, NH_4NO_3	15·7	21·9	24·6	18·1	14·1	27·9
1-Chlornatrium, $NaCl$	19·0	23·7	—	—	16·9	31·3
$^1/_{40}$- " "	17·7	22·4	25·4	21·6	18·2	29·4
$^1/_{200}$- " "	—	24·1	—	—	15·8	31·4
$^1/_{40}$-Natriumnitrat, $NaNO_3$	16·7	22·9	—	19·5	15·5	30·0
$^1/_{40}$-Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2$	17·6	24·2	25·7	21·2	16·7	32·7
Mittel für Gruppe 2.	17·5	23·4	25·6	19·9	16·2	29·9
$^1/_{20}$[1]-Natriumsulfat, Na_2SO_4	18·8	25·3	27·8	—	18·8	33·4
$^1/_{200}$- " Na_2SO_4	19·1	24·5	27·7	21·0	18·2	—
$^1/_{20}$-Kaliumsulfat, K_2SO_4	20·8	26·3	28·8	22·0	20·3	33·4
$^1/_{40}$-Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$	18·5	24·9	26·7	21·2	17·1	—
$^1/_{40}$-Kaliumkarbonat K_2CO_3	19·2	24·2	—	—	18·9	—
$^1/_{40}$-Natriumkarbonat Na_2CO_3	18·9	25·4	27·3	—	21·0	—
Mittel für Gruppe 3.	19·2	25·1	27·7	21·4	19·0	33·4

[1]) Die Bezeichnung der Normalität hat Bezug auf Äquivalente. Demnach enthält $^1/_{20}$-*n*. Natriumsulfat $^{71}/_{20}$ gm Na_2SO_4 pr. Liter Lösung.

Gelöster Elektrolyt in -*n*.	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Isopropyl-alkohol	Äther	Aceton	Rohr-zucker
1/40-Calciumnitrat CaN_2O_6	17·2	21·6	26·2	20·9	15·4	31·0
1/20-Chlorstrontium, $SrCl_2$	17·8	24·2	26·3	19·9	15·4	30·2
1/200- „ „	17.5	22·9	26·1	20·4	17·3	—
1/40-Chlorbaryum, $BaCl_2$	17·7	25·2	27·3	21·4	18·8	30·9
1/40-Zinkbromid, $ZnBr_2$	18·6	25·2	28·0	21·4	17·7	31·7
1/400- „ „	18·6	25·5	28·2	21·6	—	—
1/40-Zinknitrat, ZnN_2O_6	18·1	24·0	26·5	—	—	—
1/40-Kupferchlorid, $CuCl_2$	17·9	22·3	—	21·5	16·4	30·8
1-Kupfernitrat, CuN_2O_6	18·3	24·3	26·2	20·3	15·9	31·1
Mittel für Gruppe 4.	18·0	23·9	26·9	20·9	16·7	30·9
1/4-Schwefelsäure, H_2SO_4	22·4	25·5	26·6	22·5	24·2	—
1/200- „ „	21·5	25·3	26·7	—	—	29·3
1/8-Oxalsäure $C_2O_4H_2$	23·1	26·1	26·9	22·3	23·5	30·3
1/100- „ „	18·2	21·0	23·0	19·3	18·3	28·1
1/100-Phosphorsäure H_3PO_4	27·5	31·0	32·5	28·9	29·8	27·5
1/4-Ameisensäure HCO_2H	26·2	27·9	28·6	26·7	—	32·7
1/2-Essigsäure, $HC_2H_3O_2$	28·8	30·2	33·0	29·7	34·3	—
1/40-Weinsäure, $HC_4H_5O_6$	30·2	33·4	34·3	30·6	32·8	32·4
1/6-Kadmiumchlorid, $CdCl_2$	23·8	30·5	32·8	26·3	22·1	—
1/60- „ „	22·4	28·2	30·9	24·6	20·8	34·8
1/20-Kadmiumbromid, $CdBr_2$	23·0	28·2	—	25·2	20·5	35·4
1/20-Kadmiumjodid CdJ_2	25·9	33·3	35·3	—	24·2	41·0
1/10-Kupferacetat $CuC_4H_6O_4$	28·6	35·6	38·4	33·5	29·4	38·9
1/8-Quecksilberchlorid, $HgCl_2$	29·6	36·7	—	—	—	—
1/20-Magnesiumsulfat, $MgSO_4$	26·5	35·0	—	32·1	27·2	37·1
1/20-Zinksulfat, $ZnSO_4$	26·0	34·7	—	31·9	28·1	36·9
1/2-Kupfersulfat, $CuSO_4$	31·4	40·9	44·0	37·4	35·7	36·2
1/17- „ „	29·7	38·9	44·3	35·4	31·2	—
1/200- „ „	21·4	30·1	35·4	28·7	22·6	—
1·5-Kadmiumsulfat, $CdSO_4$	31·1	40·0	41·6	36·4	34·2	35·8
1/10- „ „	30·1	39·0	42·4	36·5	32·5	38·2
1/100- „ „	26·3	35·3	—	32·9	27·3	36·7

In dieser Tabelle sind folgende Regelmässigkeiten auffallend:

1. Die Leitfähigkeit wird immer durch Zusatz von Nichtleitern vermindert, ebenso wie die Fluidität.

2. Diese Verminderung (α)[1]) durch Zusatz von 1 Volumprozent Nichtleiter ist verschieden je nach der Natur des Elektrolyten und des Nichtleiters und wechselt in den untersuchten Fällen zwischen 1·5 und 4 Prozent des Leitungsvermögens der an Nichtleiter freien wässerigen Lösung.

[1]) Eigentlich $\alpha - \frac{\alpha^2}{4}$; $\frac{\alpha^2}{4}$ ist aber gegen α sehr klein.

3. α ist im allgemeinen um so grösser, je konzentrierter die Lösung. Die Veränderlichkeit von α mit der Konzentration ist am grössten für die am wenigsten dissociierten Körper ($CuSO_4$, $CdSO_4$, Weinsäure). Dagegen ist sie für die Gruppen 1 und 2 (und vielleicht auch für Gruppe 4, nach dem Kupfernitrat zu urteilen), sehr gering, obgleich merklich (HCl und $NaCl$), so dass die Werte für die höchsten Konzentrationen (1 n) hier mit in das Mittel genommen werden können. Für denselben Nichtleiter wächst α von der ersten Gruppe zur zweiten, von der zweiten zur vierten, von der vierten zur dritten und ist im allgemeinen noch grösser für die am wenigsten dissociierten Körper. Nun ist dies die Reihenfolge des Dissociationsgrades für äquimolekulare Lösungen der Elektrolyte. Je grösser also im allgemeinen der Dissociationsgrad, desto kleiner ist α.

4. Für die am meisten dissociierten Körper (die vier Gruppen) wirkt 1 Proz. eines Nichtleiters stärker in folgender Ordnung: Aceton, Methylalkohol, Äther, Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Rohrzucker, welcher letztere am stärksten wirkt. Diese Reihenfolge ist nicht für die Sulfate von Mg, Zn, Cu und Cd und die schwachen Säuren aufrecht zu erhalten, bei welchen Rohrzucker von Isopropylalkohol und bisweilen von Äthylalkohol übertroffen wird und Aceton stärker wirkt als Methylalkohol und bisweilen als Äther. Bei grossen Verdünnungen nähert man sich jedoch der Reihenfolge bei den stark dissociierten Körpern, wie es natürlich ist. Wir werden auf die mögliche Ursache dieses Verhaltens zurückkommen.

5. Obgleich die wenig dissociierten Körper untereinander, wie aus der bedeutenden Verschiedenheit des Dissociationsgrades zu erwarten, nicht unerheblich verschieden sich verhalten, so sind doch einige Regelmässigkeiten ausgeprägt genug, um eine Erwähnung zu verdienen. Die Ziffern für $^1/_{100}$-n. Oxalsäure nähern sich merklich denjenigen für stark dissociierte Säuren (HCl, HNO_3), welche sie um etwa 2·0 übertreffen. Dies stimmt damit überein, dass die Oxalsäure in elektrolytischer Hinsicht bei dieser Verdünnung als eine beinahe vollkommen dissociierte einbasische Säure betrachtet werden kann, indem das zweite abdissociierbare Wasserstoffion beinahe vollkommen zurücktritt.

Dies letzte trifft nicht für Schwefelsäure in grosser Verdünnung zu, welche auch eine bedeutend grössere Einwirkung durch Zusatz von Nichtleitern erleidet, eine Einwirkung, welche übrigens bei H_2SO_4 sehr wenig von der Verdünnung abhängt. Wie die Schwefelsäure, verhält sich auch die Oxalsäure in höheren Konzentrationen ($^1/_8$-n.). Noch

grösser ist die Einwirkung der Nichtleiter auf die sehr schwachen Säuren (H_3PO_4, $HCOOH$, $HC_2H_3O_2$ und $HC_4H_5O_6$).

Wenden wir uns zu den schwach dissociierten Salzen, so ist die Einwirkung viel grösser für die Sulfate, als für die Salze der einbasischen Säuren von derselben Konzentration. Dies entspricht dem Verhalten von Na_2SO_4, verglichen mit $NaCl$. Unter den Salzen der schweren Metalle ist die Einwirkung auf CdJ_2 grösser, als auf $CdCl_2$ und $CdBr_2$, welche stärker dissociiert sind. Noch grösser ist die Einwirkung auf das wenig dissociierte Kupferacetat, und noch grösser auf Quecksilberchlorid, welches in seinem Dissociationsgrade den schwachen Säuren nahe steht. Die mittleren Verdünnungen von Magnesium-, Zink- und Kupfersulfat verhalten sich untereinander sehr ähnlich, sie sind auch in elektrolytischer Beziehung äusserst nahe verwandt; dagegen ist α nicht unbedeutend grösser für das weniger dissociierte Kadmiumsulfat.

Es machen sich also im grossen dieselben Regelmässigkeiten für diese Elektrolyte geltend, wie für die anderen stärker dissociierten. Ebenso aber wie diese letzteren in ihrer Leitungsfähigkeit im allgemeinen einen regelmässigeren Gang zeigen, als die wenig dissociierten Körper, ebenso treten die Regelmässigkeiten in dem hier untersuchten Falle für die stark dissociierten Körper viel deutlicher hervor, als für die wenig dissociierten.

3. Beziehungen zur inneren Reibung.

Es ist schon wiederholt diskutiert worden, wie das Leitungsvermögen von der inneren Reibung abhängt. Es ist nämlich, worauf G. Wiedemann zuerst aufmerksam gemacht hat, sehr wahrscheinlich, dass die Reibung, welche die Ionen bei ihrer Bewegung erfahren, im selben Sinne sich verändert, wie die innere Reibung. Die Beweglichkeit der Ionen sollte demnach eine Funktion von der Fluidität sein. Dass aber die Leitfähigkeit nicht ausschliesslich von der Fluidität abhängt, wenn auch dasselbe Salz angewendet wird, ist aus einem Beispiel leicht zu ersehen. Die innere Reibung einer einprozentigen (nach Vol.) Zuckerlösung ist 1·046 (die Reibung des Wassers als Einheit genommen), eine ebenso grosse Reibung besitzt eine 2·2-prozentige Methylalkohollösung. Die Leitfähigkeit einer KCl-Lösung wird aber von 1 Prozent Rohrzucker um 3 Prozent, durch 2·2 Prozent Methylalkohol um 3·85 Prozent erniedrigt. Die Verminderung der Leitfähigkeit kann folglich nicht als eine Funktion der Fluidität allein betrachtet werden.

Noch weniger ist es natürlich möglich, die Ansicht aufrecht zu erhalten, dass die Leitfähigkeit und die Fluidität in genau denselben Verhältnissen sich ändern sollten, so dass ihr Quotient konstant bliebe. Denn, wenn es so wäre, müsste die Leitfähigkeit einer (verdünnten) Lösung durch Zusatz eines Nichtleiters in genau derselben Weise sich verändern, unabhängig von der Natur des untersuchten Elektrolyten[1]), was ja mit der Erfahrung (s. vorige Tabelle) gar nicht zu vereinbaren steht.

Wir müssen demnach unsere Forderungen wesentlich einschränken und wollen zuerst nachsehen, ob, wenn man eine konstante Menge Wasser durch einen Nichtleiter ersetzt, die Änderung der Leitfähigkeit als eine einfache Funktion von der gleichzeitigen Änderung der Fluidität angesehen werden kann. Nun ist die prozentische Änderung der inneren Reibung einer Lösung durch Ersatz einer bestimmten Menge (z. B. 1 Vol.-Prozent) des Wassers durch einen Nichtleiter gleich der entsprechenden Änderung des reinen Wassers. Diese ist für mehrere Nichtleiter, und hauptsächlich für dieselben, welche bei dieser Untersuchung benutzt wurden, von mir bestimmt und tabelliert worden. In der Tabelle A der angeführten Abhandlung steht eine Grösse A verzeichnet, welche die innere Reibung einer einprozentigen (nach Vol.) Lösung des betreffenden Nichtleiters darstellt. Die Änderung durch Austausch von 1 Vol.-Proz. Wasser gegen den betreffenden Nichtleiter ist folglich $A - 1$ (die innere Reibung des Wassers als Einheit genommen). Wir suchen also nach einem Zusammenhang zwischen dem Koëffizienten α und $(A - 1)$. Nun zeigt schon ein flüchtiger Blick auf folgende Tabelle, worin $1000(A - 1)$ und 1000α verzeichnet sind für die vier Gruppen von stark dissociierten Elektrolyten, dass die beiden Grössen gleichzeitig zunehmen.

Der einfachste Zusammenhang zwischen 1000α und $1000(A - 1)$ wäre durch die Formel

$$1000\,\alpha = C + 1000\,C'(A - 1)$$

auszudrücken, worin C und C' zwei Konstanten darstellen. Ich habe die unter ber. stehenden Ziffern in der folgenden Tabelle mit Hilfe dieser Formel nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, wobei $1000(A - 1)$ als durch frühere Bestimmungen gegeben angesehen wurde. Ich erhielt so folgende Werte von C und C':

---

[1]) Vgl. Arrhenius: Diese Ztschr. 1, 293 1887. Bihang der Stockh. Ak. Bd. 13, Afd. 1 No. 5 p. 12 (1886).

für die erste Gruppe (starke Säuren und Basen) $C = 8{\cdot}24$ $C' = 0{\cdot}355$
für die zweite Gruppe (Salze vom Typus KCl) $C = 7{\cdot}06$ $C' = 0{\cdot}508$
„ „ dritte „ („ „ „ K_2SO_4) $C = 7{\cdot}70$ $C' = 0{\cdot}569$
„ „ vierte „ („ „ „ $BaCl_2$) $C = 4{\cdot}59$ $C' = 0.639$ (unter ber.$_1$)
$C = 6{\cdot}63$ $C' = 0{\cdot}558$ (unter ber.$_2$)

In der folgenden Tabelle steht in der ersten Kolumne der Name des benutzten Nichtleiters, in der zweiten $1000(A - 1)$, in den folgenden die beobachteten und berechneten Werte für die Elektrolyte der vier Gruppen. Eingeklammert neben den beobachteten Ziffern stehen die Gewichte der Beobachtungen, je nach der Anzahl Versuche, aus welchen die beobachtete Ziffer als Mittelwert abgeleitet wurde. Für n-Butyl- und Isoamylalkohol wurde jede Beobachtung nur mit dem Gewicht $^1/_2$ belegt, weil wegen der geringen Löslichkeit derselben man mit 2·5-proz. Lösungen, anstatt wie sonst 5-prozentigen arbeiten musste. Die Tabelle ist so angeordnet, dass oben die kleinen, unten die grossen Werte kommen. Für die vierte Gruppe sind zwei berechnete Werte angegeben, je nachdem Rohrzucker, welcher merklich abweicht, in die Reihe bei der Berechnung mitgenommen wurde oder nicht (ber.$_2$ resp. ber.$_1$). Ber.$_1$ stimmt natürlich, ausgenommen für Rohrzucker, besser mit der Beobachtung als ber.$_2$.

Zusammenhang zwischen $1000\,\alpha$ und $1000(A - 1)$:

Angewandter Nichtleiter	1000 $(A-1)$	Erste Gruppe 1000 α		Zweite Gruppe 1000 α		Dritte Gruppe 1000 α		Vierte Gruppe 1000 α		
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.$_1$	ber.$_2$
Aceton	19	(4) 15·6[2]	15·0	(10) 16·2	16·7	(6) 19·0	18·5	(7) 16·7	16·7	17·2
Methylalkohol	21	(4) 16·2	15·7	(11) 17·5	17·7	(6) 19·2	19·6	(9) 18·0	18·0	18·3
Glykol	26	—	—	—	—	—	—	(1) 22·5	21·2	21·1
Äther	26	(4) 16·3	17·5	(8) 19·9	20·3	(3) 21·4	22·5	(8) 20·9	21·2	21·1
Allylalkohol	26	(1) 18·8	17·5	—	—	(1) 21·2	22·5	(1) 21·1	21·2	21·1
Äthylalkohol	30	(6) 18·8	18·9	(12) 23·4	22·3	(6) 25·1	24·8	(9) 23·9	23·7	23·4
n-Butylalkohol	30	(1) 18·4	18·9	(1) 22·6	22·3	($^1/_2$) 27·9	24·8	($^1/_2$) 24·1	23·7	23·4
Isoamylalkohol	31	($^1/_2$) 17·2	19·2	($^1/_2$) 21·6	22·8	($^1/_2$) 27·3	25·4	($^1/_2$) 26·7	24·4	23·9
n-Propylalkohol	32	(2) 19·5	19·6	—	—	(1) 27·8	26·0	(1) 27·0	25·0	24·5
Isobutylalkohol	33	(3) 19·5	20·0	(1) 24·4	23·8	(1) 28·0	26·5	(1) 26·5	25·7	25·0
Glycerin	33[1]	(2) 20·5	20·0	(2) 22·7	23·8	(1) 26·0	26·5	(1) 25·0	25·7	25·0

[1]) In meinem erwähnten Aufsatze über die innere Reibung steht $A = 1{\cdot}023$ anstatt $A = 1{\cdot}033$, welcher Wert aus den Daten für 10-prozentige Lösung zu berechnen ist.

[2]) Die beobachteten Ziffern sind für die sechs hauptsächlich untersuchten Körper, Aceton, Methylalkohol, Äther, Äthylalkohol, Isopropylalkohol und Rohrzucker aus den obigen Tabellen genommen. Für die anderen Körper sind als

Angewandter Nichtleiter	1000 $(A-1)$	Erste Gruppe 1000 α		Zweite Gruppe 1000 α		Dritte Gruppe 1000 α		Vierte Gruppe 1000 α		
		beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.$_1$	ber.$_2$
Isopropylalkohol	36	(5) 20·3	21·0	(5) 25·6	25·3	(5) 27·7	28·2	(8) 26·9	27·6	26·7
Trimethylkarbinol	40	(2) 22·6	22·4	—	—	(1) 30·8	30·5	(1) 31·0	30·1	28·9
Dimethyläthylkarbinol	40	(2) 22·4	22·4	—	—	(1) 31·3	30·5	(1) 31·3	30·1	28·9
Dextrose	40	(2) 22·9	22·4	—	—	—	—	—	—	—
Milchzucker	40	(2) 23·2	22·4	—	—	—	—	—	—	—
Mannit	43	(2) 25·0	23·5	—	—	—	—	—	—	—
Rohrzucker	46	(5) 24·4	24·6	(11) 29·9	30·4	(2) 33·4	33·9	(6) 30·9	34·0	32·3

Aus dieser Tabelle geht es deutlich hervor, dass eine sehr innige Beziehung zwischen den Änderungen der inneren Reibung und der Leitfähigkeit durch Zusatz von Nichtleitern besteht. Diese Beziehung ist sogar so einfach, dass sie mit grosser Genauigkeit durch die oben gegebenen linearen Formeln dargestellt werden kann. Die grössten Abweichungen zwischen beobachteten und berechneten Ziffern kommen bei Normalbutyl- und Isoamylalkohol vor, für welche die Bestimmung von α, wegen der geringen Löslichkeit, nicht sehr genaue Werte ergeben kann. Wenn man den Wert für Rohrzucker in der vierten Gruppe ausnimmt, so ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung so gross, dass die vorkommenden Abweichungen vielleicht aus den Beobachtungsfehlern (in α und A) erklärt werden könnten.

Der Rohrzucker giebt schon in den drei ersten Gruppen kleinere beobachtete Werte als die berechneten, erst in der vierten Gruppe wird aber diese Abweichung so bedeutend, dass sie sicherlich ausserhalb der Beobachtungsfehler fällt. Ähnliche Abweichungen im Verhalten des Rohrzuckers, aber ausserordentlich viel mehr ausgeprägt, kommen bei den sehr wenig dissociierten Körpern (vgl. weiter unten) vor, und es ist dies ein Anzeichen dafür, dass die oben aufgestellte lineare Gleichung kein exakter Ausdruck für den Zusammenhang zwischen α und A sein kann, sondern dass darin ein von dem Dissociationsgrade abhängiges Glied vorkommt, welches nur für die stärker dissociierten

Elektrolyte verwendet worden: in der ersten Gruppe: für n-Butylalkohol, Glycerin, n-Propylalkohol und die Karbinole $^1/_2$-n. HCl und $^1/_{100}$-n. HCl, für den Isobutylalkohol ausserdem $^1/_{80}$-n. KOH, für die noch übrigen Nichtleiter $^1/_2$-n. HCl: in der zweiten Gruppe: für die Alkohole $^1/_{40}$-n. $NaCl$, für Glycerin $^1/_4$-n. NH_4Cl und 1-n. $NaCl$: in der dritten Gruppe: $^1/_{20}$-n. K_2SO_4, und in der vierten Gruppe $^1/_{40}$-n. $BaCl_2$.

Körper vernachlässigt werden kann, ohne die Genauigkeit des Ausdruckes merklich zu verletzen.

Bei diesen kleinen Zusätzen von Nichtleitern wird für die stark dissociierten Elektrolyte der Dissociationsgrad nicht merklich verändert. Dies geht aus dem Umstande hervor, dass die Änderung der Leitfähigkeit (α) von der Konzentration so gut wie unabhängig ist.

Vergleichen wir nämlich die α-Werte bei verschiedenen Verdünnungen für einen Körper, dessen α in hohem Grade mit der Konzentration wechselt, z. B. Oxalsäure, so sehen wir, dass die Differenzen zwischen $1000\,\alpha_8$ (α für $^1/_8$-*n.* Lösung) und $1000\,\alpha_{100}$ im Mittel 4·1 beträgt. Da nun Oxalsäure für unendliche Verdünnung nicht gern kleinere α-Werte bekommen kann, als die Säuren der ersten Gruppe, so wird $1000\,(\alpha_{100} - \alpha_\infty) = 2{\cdot}7$ (höchstens).

Die Differenz $1000\,(\alpha_8 - \alpha_{100})$ ist also etwa zwei Drittel von $1000\,(\alpha_8 - \alpha_\infty)$ oder im allgemeinen $\alpha_8 - \alpha_\infty$ und $\alpha_8 - \alpha_{100}$ sind von derselben Grössenordnung. Es ist natürlich anzunehmen, dass eine ähnliche Beziehung auch für diejenigen Körper gültig ist, deren α-Werte sehr wenig sich ändern. Sehen wir nun zu, wie es mit den zwei untersuchten Säuren HCl und HNO_3 sich verhält. Für HCl finden wir $1000\,(\alpha_2 - \alpha_{100}) = 2{\cdot}0$ im Mittel und für HNO_3 $1000\,(\alpha - \alpha_{200}) = -0{\cdot}4$ im Mittel[1]). Im Mittel wird folglich (da $\alpha_2 - \alpha_{100}$ ohne Zweifel grösser ist, als $\alpha_4 - \alpha_{200}$) für die beiden Säuren $1000\,(\alpha_4 - \alpha_{200}) = 0{\cdot}8$ (oder vielleicht etwas kleiner). Von dieser Grössenordnung, also etwa gleich 1, wird dann auch wahrscheinlich $1000\,(\alpha_4 - \alpha_\infty)$ sein. Nun ist der Dissociationsgrad D einer Säure (ohne Zusatz von Nichtleiter) gleich

$$D = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

und für eine Säure mit Zusatz von 1 Proz. Nichtleiter:

$$D_1 = \frac{\mu_v\,(1 - \alpha_v)}{\mu_\infty\,(1 - \alpha_\infty)} = D\big(1 - (\alpha_v - \alpha_\infty)\big).$$

Der Dissociationsgrad D_1 wird folglich vom Dissociationsgrad D nur um etwa 0·1 Proz. ($= \alpha_v - \alpha_\infty$) bei so hohen Konzentrationen, wie $^1/_4$-normale, der starken Säuren abweichen. Ein Zusatz von 10 Proz. Nichtleiter (z. B. Alkohol) wird also den Dissociationsgrad nicht merklich (vielleicht etwa 1 Proz.) erniedrigen. Der erniedrigende Einfluss

[1]) Ohne Zweifel beruht der grosse Wert von $\alpha_2 - \alpha_{100}$ für HCl auf Beobachtungsfehler. Denn eine so grosse Differenz kommt bei den anderen stark dissociierten Elektrolyten nicht vor.

des Nichtleiters auf die Leitfähigkeit ist also in diesem Falle beinahe ausschliesslich der Zunahme der Ionenreibung zuzuschreiben.

Dieser Schluss wird durch den Umstand bekräftigt, dass kleine Zusätze von Nichtleitern (etwa 2·5 Proz. = 0·3 — 0·6 Gramm-Mol. pr. Lit.) die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch starke Säuren nicht nennenswert beeinflussen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ja auch nur ein Mass des Dissociationsgrades und von der Beweglichkeit der Ionen so gut wie unabhängig.

$1000\,(\alpha_{40} - \alpha_{400})$ ist für $ZnBr_2$ im Mittel gleich $-0{\cdot}2$ und $1000\,(\alpha_{20} - \alpha_{200})$ für $SrCl_2$ im Mittel gleich 0·4.

Ebenso findet man für Na_2SO_4 $1000\,(\alpha_{20} - \alpha_{200}) = 0{\cdot}4$ und für $NaCl$ $1000\,(\alpha_1 - \alpha_{200}) = 0{\cdot}8$, welche Ziffern ohne Zweifel von derselben Grössenordnung wie $1000\,(\alpha_{20} - \alpha_\infty)$, resp. $1000\,(\alpha_1 - \alpha_\infty)$ sind.

Auch für diese stark dissociierten Elektrolyte wird folglich der Dissociationsgrad durch Zusatz von Nichtleitern nicht merklich beeinflusst werden können.

Die Versuche zeigen also, dass für stark dissociierte Körper der Dissociationsgrad nicht in nennenswertem Grade verändert wird. Da nun die Leitfähigkeit gleich ist dem Produkt aus Dissociationsgrad und Summe der Beweglichkeit der Ionen, so muss die Änderung der Leitfähigkeit dieser Körper auf die veränderte Reibung der Ionen geschrieben werden, eine Ansicht, die schon von Lenz ausgesprochen ist[1]). Er fand nämlich, dass $^1/_4$-, $^1/_8$- und $^1/_{16}$-normale Lösungen von KJ ihren Widerstand in beinahe demselben Verhältnis ändern, wenn gleiche Wassermengen (bis zu 60 Vol.-Proz.) durch Alkohol ersetzt werden.

$^1/_4$-n. KJ- und $^1/_4$-n. NaJ-Lösungen ändern auch nach Lenz ihren Widerstand durch Zusatz von Alkohol (bis zu 35 Vol.-Proz.) in genau derselben Weise[2]). Diese Umstände veranlassten seine Annahme. (Übrigens waren damals noch nicht die Begriffe über den Dissociationsgrad entwickelt, so dass man keinen anderen Erklärungsgrund als die Änderung der Reibung zuziehen konnte.)

Da nun der Dissociationsgrad nicht merklich verändert wird, und Salze von verschiedener Natur ungleich viel in ihrer Leitfähigkeit durch dieselben Zusätze beeinträchtigt werden, so muss die Beweglichkeit verschiedener Ionen nicht in demselben Verhältnis von dem Zusatz beeinflusst werden. Um diese Änderung für jedes Ion berechnen zu können,

---

[1]) Lenz: l. c. p. 22.

[2]) Lenz: l. c. p. 27.

brauchen wir nur die Überführungszahl für eine einzige untersuchte Salzlösung zu kennen. Eine solche Bestimmung ist von Lenz für Jodkalium ausgeführt worden[1]. Er fand für eine wässerige Lösung die Überführungszahl des Jods gleich 0·520, für eine 75·5-prozentige alkoholische Lösung 0·514, „welche Zahlen so wenig voneinander abweichen, dass man berechtigt ist, sie für identisch zu halten." Es ist nun an und für sich äusserst wahrscheinlich, dass zwei Ionen, welche so sehr nahe gleiche Beweglichkeiten besitzen, wie Jod und Kalium (so wie Chlor und Brom) nicht merkbar voneinander durch denselben äussseren Einfluss sich in dieser Beziehung entfernen können. Wenigstens gilt dies für den noch viel bedeutenderen Temperatureinfluss[2]. Es ist also vollkommen berechtigt anzunehmen, dass K, Cl, Br und J in demselben Verhältnis ihre Ionenbeweglichkeit durch den gleichen Zusatz von Nichtleitern einbüssen. Da nun weiter alle Salze der zweiten Gruppe sich sehr nahe gleich verhalten, so können wir annehmen, dass jedes einwertige (untersuchte) Ion (ausser H und OH) in derselben Weise durch fremden Zusatz verzögert wird. Mit Hilfe der für die einwertigen Ionen der Salze gültigen Ziffern können wir nun ohne Schwierigkeit die für andere Ionen gültigen berechnen. Es sei z. B. für HNO_3 und Methylalkohol $1000\,\alpha\,(=16{\cdot}0)$, und für NO_3 allein gelte der für die zweite Gruppe gemeinsame Wert $1000\,\alpha_{NO_3}\,(=17{\cdot}5)$. Es gilt dann α_H für H zu finden.

Wenn μ_{NO_3} und μ_H die Beweglichkeiten (mol. Leitf.) des NO_3 und des H bezeichnen (die molekulare Leitfähigkeit von HNO_3 ist dann $\mu_{NO_3}+\mu_H$) und C die Konzentration der Lösung (in Gramm-Mol. pr. Lit.) und D Dissociationsgrad bedeuten, so ist die Verminderung der spezifischen Leitfähigkeit:

$$DC(\mu_H+\mu_{NO_3})(1-\alpha)-DC(\mu_H+\mu_{NO_3})=-DC(\mu_H+\mu_{NO_3})\,\alpha.$$

Diese ist nun gleich der Summe der Änderungen der Leitfähigkeiten zufolge des Ions H und zufolge des Ions NO_3:

$$DC(\mu_{NO_3}+\mu_H)\cdot\alpha=DC\mu_H\alpha_H+DC\mu_{NO_3}\alpha_{NO_3}$$

oder

$$\alpha_H=\alpha+\frac{\mu_{NO_3}}{\mu_H}(\alpha-\alpha_{NO_3}).$$

Aus dieser Formel kann α_H berechnet werden. Wir finden in dieser Weise folgende Werte von $1000\,\alpha$ für die verschiedenen Ionen:

[1] Lenz: l. c. p. 43.
[2] Nernst und Loeb: Diese Ztschr. 2, 962, 1888.

	Aceton	Methylalkohol	Äther	Äthylalkohol	Isopropyl-alkohol	Rohrzucker
H	15·4	15·9	15·5	17·7	19·1	23·2
OH	—	—	—	17·6	18·7	—
Einwertige Ionen der Salze	16·2	17·5	19·9	23·4	25·6	29·9
Zweiwertige negative Ionen (SO_4, CO_3)	21·4	20·6	22·7	26·5	29·5	36·4
Zweiwertige positive Ionen (Ba, Zn etc.)	17·3	18·6	22·1	24·5	28·5	32·1

In diesen Werten machen sich die Versuchsfehler, wie leicht aus der Berechnungsweise zu ersehen ist, stärker geltend, als in den ursprünglichen Daten.

Man muss natürlich nach diesem annehmen, dass die Überführungszahlen im allgemeinen (wenn die Ionen verschiedene α-Werte besitzen) durch Zusatz von Nichtleitern sich merklich verändern. Lenz hat einen Versuch mit 1-n. und $^1/_2$-n. Kaliumchromat (in 26·3-prozentiger alkoholischer Lösung) ausgeführt. Aus der Angabe, dass der Widerstand einer 5-prozentigen alkoholischen Lösung 1·16 mal grösser ist, als derjenige der wässerigen Lösung, berechnet sich $1000\,\alpha$ zu 29·0, eine Ziffer, welche derjenigen für $\frac{1}{40} K_2SO_4$ (26·3) ziemlich nahe kommt. Die Verschiedenheit ist durch den sehr grossen Unterschied im Konzentrationsgrad leicht verständlich. Angenommen, dass CrO_4 sich wie SO_4 verhält, so wird die Überführungszahl des negativen Ions durch Zusatz von 26·3 Vol.-Proz. Alkohol im Verhältnis:

$$\left(1 - \frac{26{\cdot}3 \,.\, 26{\cdot}5}{2000}\right)^2 : \left(1 - \frac{26{\cdot}3 \,.\, 25{\cdot}1}{2000}\right)^2 = 0{\cdot}424 : 0{\cdot}449$$

abnehmen.

Lenz fand für eine normale Lösung von $\frac{1}{2} K_2CrO_4$ im Wasser die Überführungszahl des CrO_4 gleich 0·51, in 26·3-prozentigem Alkohol 0·46 (anstatt nach der vorigen Berechnung 0·48). Diese Verschiedenheit (0·51 und 0·46) fällt nach Lenz gänzlich innerhalb der Versuchsfehler. Für die halb so konzentrierte Lösung desselben Salzes fand Lenz in Wasser 0·47, in 26·3 Proz. Alkohol 0·49.

Nun könnte man wohl die Überführungszahlen genauer bestimmen, aber unter allen Umständen wird die Änderung der Überführungszahl durch kleine Zusätze von Nichtleitern (bis zu 10 Proz.) so gering sein, dass man wohl relativ wenig aus solchen Bestimmungen zu erwarten hat.

4. Einfluss der zugesetzten Nichtleiter auf den Dissociationsgrad.

Bei den wenig dissociierten Elektrolyten kommt ausser der Vergrösserung der Reibung der Ionen auch die Änderung des Dissociationsgrades stark in Betracht. Wir können uns von der Grösse dieser Änderung in folgender Weise einen Begriff machen. Es sei der Dissociationsgrad D, die Reibungen der Ionen R_I und R_{II}, und weiter $\frac{1}{R_I} + \frac{1}{R_{II}} = F$, so ist das Leitungsvermögen l (wenn C eine Konstante bedeutet):

$$l = C \cdot D \cdot F.$$

Eine Änderung im Leitungsvermögen (dl) durch Zusatz von einem Nichtleiter ist:

$$dl = C(DdF + FdD) = CDF\left(\frac{dF}{F} + \frac{dD}{D}\right),$$

oder

$$\frac{dl}{l} = \frac{dF}{F} + \frac{dD}{D},$$

oder in Worten: die prozentische Änderung des Leitungsvermögens ist gleich der Summe von der prozentischen Änderung in der Summe von den reziproken Werten der Ionenreibungen und der prozentischen Änderung im Dissociationsgrade. Dies gilt natürlich nur für kleine Änderungen, z. B. diejenigen, welche durch den Zusatz von 1 Prozent Nichtleiter herrühren. Nun kennen wir aus dem Verhalten der stark dissociierten Elektrolyte, wo dD/D vernachlässigt werden konnte, die Änderung dF/F für gewisse Gruppen von Elektrolyten, folglich können wir für wenig dissociierte Körper, welche diesen Gruppen angehören, dD/D aus dem experimentellen bestimmten Wert dl/l bestimmen. Es zeigt sich, dass dD/D für verschiedene Gruppen etwas verschieden ausfällt, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

	10^3	Methylalkohol	Äthylalkohol	Iso-propylalkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
Erste Gruppe	dF/F	16·2	18·8	20·3	16·3	15·6	24·4
$^1/_4$-n. Ameisensäure	dD/D	10·0	9·1	8·3	10·4	—	8·3
$^1/_2$-n. Essigsäure	dD/D	12·6	11·4	12·7	13·4	18·7	—
$^1/_{200}$-n. Schwefelsäure	dD/D	5·3	6·5	6·4	—	—	4·9
$^1/_4$-n. „	dD/D	6·2	6·7	6·3	6·2	8·6	—
$^1/_8$-n. Oxalsäure	dD/D	6·9	7·3	6·6	6·0	7·9	5·9
$^1/_{100}$-n. Phosphorsäure	dD/D	11·3	12·2	12·2	12·6	14·2	3·1
$^1/_{40}$-n. Weinsäure	dD/D	14·0	14·6	14·0	14·3	17·2	8·0

	10^3	Methylalkohol	Äthylalkohol	Isopropylalkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
Vierte Gruppe	dF/F	18·0	23·9	26·9	20·9	16·7	30·9
$^1/_6$-*n*. Kadmiumchlorid	dD/D	5·8	6·6	5·9	5·4	5·4	—
$^1/_{60}$-*n*. „	dD/D	4·4	4·3	4·0	3·7	4·1	3·9
$^1/_{20}$-*n*. Kadmiumbromid	dD/D	5·0	4·3	—	4·3	3·8	4·5
$^1/_{20}$-*n*. Kadmiumjodid	dD/D	7·9	9·4	8·4	—	7·5	10·1
$^1/_8$-*n*. Quecksilberchlorid	dD/D	10·0	11·2	—	—	—	—
$^1/_{10}$-*n*. Kupferacetat	dD/D	9·0	10·1	9·4	11·1	10·0	4·6
Körper vom Typus $CuSO_4$	dF/F	19·9	25·8	29·2	22·5	19·7	35·0
$^1/_{20}$-*n*. Magnesiumsulfat	dD/D	6·6	9·2	—	9·6	8·5	2·1
$^1/_{20}$-*n*. Zinksulfat	dD/D	6·1	8·9	—	9·4	8·4	1·9
$^1/_2$-*n*. Kupfersulfat	dD/D	11·5	15·1	14·8	14·9	16·0	1·2
$^1/_{17}$-*n*. „	dD/D	9·8	13·1	15·1	12·9	11·5	—
$^1/_{200}$-*n*. „	dD/D	1·5	4·3	6·2	6·2	2·9	—
1·5-*n*. Kadmiumsulfat	dD/D	11·2	14·2	12·4	13·9	14·5	0·8
0·1-*n*. „	dD/D	10·2	13·2	13·2	14·0	12·8	3·2
0·01-*n*. „	dD/D	6·4	9·5	—	10·4	7·6	1·7

Am regelmässigsten verhalten sich die Kadmium- und Quecksilberverbindungen mit Chlor, Brom und Jod, indem die Einwirkung des zugesetzten Nichtleiters auf den Rückgang des Dissociationsgrades ungefähr gleich gross ist für alle Nichtleiter, so dass diese keine individuelle Wirkung zu haben scheinen.

Etwas verwickelter verhalten sich die schwachen einbasischen Säuren (Ameisensäure und Essigsäure), indem Aceton etwas grössere (und Rohrzucker etwas kleinere) Wirkung hat, als die übrigen Nichtleiter. Für die mehrbasischen Säuren, welche aus Mangel an Daten über die Reibung des negativen Ions wie die anderen Säuren berechnet worden sind, dürfte vielleicht dadurch dF/F etwas, aber nicht viel, denn es kommt hauptsächlich das H-Ion in Betracht, zu klein und zufolgedessen dD/D etwas, aber unbedeutend, zu gross sein.

Man kann jedoch deutlich aus den Daten ersehen, dass die drei Alkohole und der Äther ungefähr gleich stark erniedrigend auf die Dissociation einwirken, und dass Aceton etwas stärker, Rohrzucker etwas schwächer wirkt auf die Oxalsäure und die Schwefelsäure. Bei der Phosphorsäure und der Weinsäure ist die kleinere Wirkung des Rohrzuckers auf den Dissociationsgrad sehr scharf ausgeprägt. Ähnliches gilt für Kupferacetat und die Sulfate vom Typus $CuSO_4$, bei welchen die Wirkung des Rohrzuckers ausserordentlich gering ist. Die Ausnahmestellung des Acetons ist aber bei den letztgenannten Körpern nur in

wenigen Fällen merklich. Für die Sulfate vom Typus $CuSO_4$ ist die Überführungszahl des negativen Ions sehr nahe $^2/_3$ und deshalb dF/F gleich $^2/_3$ des Wertes für SO_4 plus $^1/_3$ des Wertes für das zweiwertige Metall gesetzt (vgl. S. 501).

Für diese Körper ist es im allgemeinen unmöglich eine nahe Beziehung zwischen der Abnahme der Fluidität und des Leitungsvermögens durch Ersatz einer kleinen Wassermenge mit einem Nichtleiter aufzufinden. Nur für die Haloïdsalze des Kadmiums und des Quecksilbers, bei welchen dD/D beinahe von der Natur des Nichtleiters unabhängig ist, könnte man dies durchführen. Für die anderen Körper wäre es nur möglich, wenn man Aceton und Rohrzucker als Ausnahmefälle behandelte. Um zu zeigen, wie andere Nichtleiter als die sechs erwähnten in ähnlichen Fällen wirken, gebe ich unten eine tabellarische Zusammenstellung des Wertes von $1000\,\alpha$ nach einigen diesbezüglichen Bestimmungen.

Zugesetzter Nichtleiter	$1000\,(A-1)$	$^1/_8$-n. Phosphorsäure	$^1/_{100}$-n. Oxalsäure	$^1/_2$-n. Essigsäure	$^1/_{40}$-n. Weinsäure	$^1/_{10}$-n. Kupferacetat	$^1/_2$-n. Kupfersulfat	$^1/_{30}$-n. Kadmiumsulfat
Aceton	19	25·6	30·6	34·1	32·6	29·4	35·3	32.5
Methylalkohol	21	23·6	27·5	29·1	31·0	28·6	31·4	30·1
Glykol	26	—	25·6	27·8	—	—	30·9	—
Äther	26	22·3	30·0	29·6	30·7	33·5	37·4	36·5
Allylalkohol	26	—	—	—	—	31·5	—	36·4
Äthylalkohol	30	26·4	32·0	31·7	33·4	35·6	40·9	39·0
n-Butylalkohol	30	26·5	30·6	35·5	32·8	39·0	42·7	41·5
Isoamylalkohol	31	26·3	34·8	36·6	34·3	37·5	39·3	39·3
n-Propylalkohol	32	26·6	32·4	33·2	33·0	37·2	42·3	41·4
Isobutylalkohol	33	26·9	31·3	33·8	32·8	37·7	42·7	42·0
Glycerin	33	26·5	23·1	—	30·9	34·2	29 6	30·5
Isopropylalkohol	36	27·0	33·2	34·0	33·8	38·4	44·0	42·4
Trimethylkarbinol	40	27·3	33·1	34·0	—	42·4	46·8	45·6
Dimethyläthylkarbinol	40	26·8	33·1	33·5	—	42·2	46·8	45·6
Dextrose	40	30·6	—	—	—	—	32·0	—
Milchzucker	40	27·5	—	—	—	—	33·2	—
Mannit	43	28·4	—	—	—	—	35·5	—
Rohrzucker	46	30·0	27·5	—	33·2	38·9	36·2	38·2

Aus dieser Tabelle ist es leicht ersichtlich, dass die Alkohole und der Äther sich ziemlich regelmässig verhalten. Dagegen geben Glykol, Glycerin, Mannit und die Zuckerarten viel niedrigere Zahlen, als man aus dem Werte der inneren Reibung vermuten könnte. Diese Körper, welche sich durch einen grossen Gehalt an Hydroxylgruppen auszeichnen, wirken demnach alle viel weniger erniedrigend auf den Dissocia-

tionsgrad, als die Alkohole, welche nur eine Hydroxylgruppe halten. Damit stimmt es auch, dass Aceton, welches keine Hydroxylgruppe besitzt, die Dissociation stärker unterdrückt, als seiner inneren Reibung entspricht. Dagegen hält Äther, obgleich er kein Hydroxyl enthält, ungefähr den gleichen Schritt mit den einwertigen Alkoholen.

Es ist demnach eine allgemeine Eigenschaft der stärker hydroxylhaltigen Körper, die Dissociation mehr zu befördern, als die weniger hydroxylhaltigen. Dieser Schluss stimmt gut überein mit unseren Erfahrungen über die Leitfähigkeit von Lösungen desselben Körpers in verschiedenen Lösungsmitteln [1]).

Um nachzusehen, ob auch ein anderer Körper, als die typischen Nichtleiter, in derselben Weise die Leitfähigkeit der Elektrolyte erniedrigt, habe ich die Leitfähigkeit von essigsäurehaltigen HCl-Lösungen bestimmt. Die Korrektion wegen der kleinen Zunahme der Leitfähigkeit zufolge des Essigsäurezusatzes ist nicht schwer zu berechnen und äusserst klein, wenn die Chlorwasserstoffsäure nicht allzu verdünnt ist. Aus Reyhers Beobachtungen [2]) lässt sich $1000(A-1)=21$ bei 25° berechnen. Für $^1/_{20}$-normales HCl erhielt ich $1000\,\alpha$ gleich 14·6 oder nach Einführung der Korrektion gleich 14·7, für $^1/_2$-normales HCl wurde die Ziffer 17·9 gefunden (in diesem Fall ist die Korrektion unmerklich). Im Mittel wird $1000\,\alpha = 16{\cdot}3$. Aus den oben gegebenen Daten berechnet man $1000\,\alpha = 8{\cdot}24 + 21 \cdot 0{\cdot}355 = 15{\cdot}7$. Die Übereinstimmung ist folglich ganz befriedigend.

5. Einfluss der Temperatur.

Es erübrigt jetzt kurz nachzusehen, wie α mit der Temperatur sich verändert. Zu diesem Zweck habe ich einige Versuche bei 43° angestellt. Es stellt sich heraus, dass, genau wie bei der inneren Reibung, die Beeinflussung durch einen bestimmten Zusatz eines Nichtleiters bei höherer Temperatur geringer ausfällt, als bei niederer. Doch ist die Verschiedenheit sehr gering. Im Mittel erreicht die Änderung von $1000\,\alpha$ für die Salze der Gruppen 2 und 3 zwischen 25° und 43° den Wert 1·4, d. h. für eine fünfprozentige Lösung ist der Temperaturkoëffizient 0·0004 höher, als für die entsprechende wässerige Lösung. Etwas grösser scheint die Einwirkung auf die Salze der Gruppe 4 (Beispiel $CuCl_2$) und auf die konzentrierten Lösungen der Sulfate von

[1]) Kablukow: Diese Ztschr. 4, 431, 1889.
[2]) Reyher: Diese Ztschr. 2, 749, 1888.

Schwermetallen zu sein (Beispiel 0·4-n. $CuSO_4$). Die α-Werte sind aus Bestimmungen für 4-prozentige Lösungen berechnet (von Rohrzucker 2·5-prozentig).

Gelöster Elektrolyt in -n.	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Isopropyl-alkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
$^1/_{100}$-Chlorkalium, KCl	16·8	19·2	22·7	18·4	16·0	31·0
$^1/_4$-Chlornatrium, $NaCl$	15·2	20·6	22·9	17·1	16·5	27·6
$^1/_{100}$-Chlornatrium, $NaCl$	18·2	20·1	23·1	19·6	16·2	28·9
Mittel für Gruppe 2 bei 43°	16·7	20·0	22·9	18·4	16·2	29·2
Mittel für Gruppe 2 bei 25°	17·5	23·4	25·6	19·9	16·2	29·9
$^1/_{60}$-Natriumsulfat, Na_2SO_4 bei 43°	17·6	—	25·6	—	17·8	—
Mittel für Gruppe 3 bei 25°	19·2	—	27·7	—	19·0	—
$^1/_{50}$-Kupferchlorid, $CuCl_2$ bei 43°	17·8	20·7	21·8	—	14·9	27·1
Mittel für Gruppe 4 bei 25°	18·0	23·9	26·9	—	16·7	30·9
0·4-Kupfersulfat, $CuSO_4$ bei 43°	28·5	36·6	41·5	31·4	32·6	31·0
0·5- „ „ bei 25°	31·4	40·9	44·0	37·4	35·7	36·2
0·01-Kupfersulfat, $CuSO_4$ bei 43°	22·5	29·2	33·6	—	—	—
0·005- „ „ bei 25°	21·4	30·1	35·4	—	—	—

Die vorkommende Abweichung, dass α für 0·01-n. $CuSO_4$ bei 43° grösser sein sollte, als α für 0·005-n. $CuSO_4$ bei 25°, wenn Methylalkohol zugesetzt wird, ist so klein, dass sie innerhalb der Versuchsfehler fällt.

6. Bemerkungen über die Korrektion der Leitfähigkeit für die innere Reibung.

Da ohne Zweifel die Leitfähigkeit eines Elektrolyten von der inneren Reibung desselben abhängt, so ist es lange ein Wunsch gewesen, eine Korrektion für diese Grösse zu finden, mit Hilfe deren man die Leitfähigkeit der Elektrolyte auf den Wert 1 der inneren Reibung (innere Reibung des Wassers) reduzieren könnte. Ähnliche Korrektionsrechnungen sind auch ausgeführt worden, und nach G. Wiedemann[1]), welcher zuerst auf diesen Umstand aufmerksam gemacht hat, nahm man für gewöhnlich an, dass — unter übrigens gleichen Umständen — die Leitfähigkeit in erster Annäherung der inneren Reibung umgekehrt proportional sei. So hat z. B. Ostwald die Leitfähigkeit von Butter-

[1]) G. Wiedemann: Elektrizität Bd. 2, 946 (1883).

säure umgerechnet[1]). Die oben angeführten Daten machen die Richtigkeit dieser Berechnungsweise für Körper, welche, wie die schwachen Säuren, den Nichtleitern sehr nahe stehen, in hohem Grade zweifelhaft. So z. B. würde man nach der alten Berechnungsweise annehmen, dass die Leitfähigkeit einer Chlorwasserstofflösung, welche n Volumprozent Essigsäure enthält, mit dem Reduktionsfaktor $(1 + n\,0{\cdot}021)$ zu korrigieren wäre, während die richtige Korrektion nur $(1 + n\,0{\cdot}0163)$ beträgt und aus den oben angeführten Gründen der viel richtigere Faktor $(1 + n\,0{\cdot}0157)$ abzuleiten ist (n ist eine kleine Zahl). Ausserdem ist die Leitfähigkeit nicht nur eine Funktion von der inneren Reibung, sondern auch im allgemeinen von der Natur (dem Hydroxylgehalt) des Nichtleiters und des Leiters abhängig.

Wir nehmen also nur versuchsweise an, dass der Einfluss, welcher von einer schwach dissociierten Säure auf die Leitfähigkeit ihrer dissociierten Teile ausgeübt wird, aus dem Einflusse der in Bezug auf innere Reibung naheliegenden Nichtleiter berechnet werden kann. Als Probe führe ich die von Ostwald berechnete Buttersäure nach der alten und der neuen Berechnungsweise an. Die innere Reibung dieses Körpers ist aus Reyhers Beobachtungen bekannt; daraus findet man $1000(A - 1) = 24$, woraus $1000\,\alpha = 29{\cdot}4$ hervorgeht (mit Hilfe der Ziffern für die nahestehende Essigsäure mit Methylalkohol und Äther kombiniert, ermittelt). Man findet in dieser Weise

Buttersäure (bei 25°)

$\mu_\infty = 356 \quad C_\infty = 0{\cdot}001591$

v	μ	$\mu \cdot \eta$	$\mu_{korr.}$	$100\ C_0$	$100\ C_A$
2	1·726	1·940	1·991	0·1571	0·1576
4	2·648	2·794	2·841	0·1592	0·1606
8	3·870	3·965	4·005	0·1589	0·1601
16	5·554	5·628	5·650	0·1597	0·1600
32	7·874	7·922	7·942	0·1588	0·1591

v bedeutet die Anzahl von Litern, in welcher 1 Gramm-Mol. Buttersäure aufgelöst ist, μ das molekulare Leitungsvermögen, $\mu\eta$ μ multipliziert mit der inneren Reibung (η) derselben Lösung, $\mu_{korr.}$ das nach oben angegebenen Gründen korrigierte μ, C_0 die Dissociationskonstante nach Ostwalds Berechnungsweise, C_A dieselbe Grösse nach der neuen Berechnungsweise.

μ_∞ habe ich gleich 356[2]) genommen, wovon eine kleine Ver-

[1]) Ostwald: Diese Ztschr. 2, 282, 1888.
[2]) Ostwald: Diese Ztschr. 2, 849, 1888.

schiedenheit in dem von **Ostwald** berechneten C-Wert und dem oben angegebenen C_0 (2 Proz.) herrührt. Ausserdem sei es bemerkt, dass **Ostwald** das C_0 nicht unter Annahme von $v = 2$, 4 etc., sondern von $v = 1{\cdot}9, 3{\cdot}9$ etc. berechnet hat. (v ist um 0·1 vermindert wegen des Molekularvolumens des gelösten Körpers, welches rund 0·1 Liter pr. Gramm-Molekel betragen soll.)

Es ist leicht ersichtlich, dass man nach der älteren Berechnungsweise, auch wenn man die etwas willkürliche Korrektion für das Molekularvolumen einführt, nicht so gut untereinander und mit dem von jeder Korrektion unabhängigen C_∞ übereinstimmende C-Werte bekommt.

Es wäre aber unrecht aus diesem vereinzelten Beispiele zu schliessen, dass eine ähnliche Korrektion mit ebenso gutem Erfolg auf andere Fälle zu verwenden wäre. Gute Resultate giebt die Propionsäure (C wechselt zwischen $1{\cdot}433 \cdot 10^{-5}$ und $1{\cdot}416 \cdot 10^{-5}$ für $v = 2$ bis $v = 32$). Dagegen wird die Korrektion für Essigsäure und Milchsäure viel grösser, als zur Hervorbringung eines konstanten C-Wertes nötig ist, so dass die korrigierten Werte ungefähr gleich viel zur einen Seite abweichen, wie die unkorrigierten zur entgegengesetzten. Noch schwieriger ist der Fall mit Ameisensäure, wo die unkorrigierten C-Werte bei grosser Konzentration schon zu gross ausfallen; alle vorgeschlagenen Korrektionen können diese Abweichung von der Theorie nur vergrössern. Vielleicht ist in den drei letztgenannten Fällen der grosse Sauerstoffgehalt der Säuren schuld daran, dass man, wie bei den untersuchten Nichtleitern, Glykol, Glycerin, Mannit und die Zuckerarten, die Korrektion in keiner Weise aus dem Wert der inneren Reibung berechnen kann.

Jedenfalls ist es höchst wahrscheinlich, dass man die gesuchte Korrektion mit grosser Genauigkeit in der oben angedeuteten Weise für solche schwache Säuren bestimmen kann, welche nicht mehr Sauerstoff als die Propionsäure enthalten.

7. Verwendung der oben gegebenen Daten zur Bestimmung des Aschengehaltes in Rohrzuckerlösungen (Melassen).

Aus dem oben Angeführten ist es sehr leicht die Leitfähigkeit einer Lösung, welche nebst gegebenen Mengen von Salzen (der zweiten, dritten und vierten Gruppe) eine bestimmte Menge von Rohrzucker enthält, zu berechnen. Und umgekehrt, wenn man die Menge von Zucker in einer (verdünnten) Lösung und die Natur der darin vorkommenden Salze kennt, so ist es leicht mit Hilfe einer einzigen Widerstandsbestimmung die Menge des Salzes zu berechnen. Es hat dieses Problem

ein recht grosses praktisches Interesse, und es sind schon Versuche — von Herrn Reichert[1]) und Herrn Fock[2]) — angestellt worden, um diese analytische Methode der Bestimmung der Aschenmenge in Melassen auszubilden. Jedoch ist der Erfolg nicht besonders glücklich gewesen, ohne Zweifel, weil das Problem nicht von der einfachsten Seite angegriffen worden ist. Wegen der praktischen Wichtigkeit dieses Problems gebe ich im folgenden kurz die einfachste Weise an, eine solche Analyse mit einer Genauigkeit von etwa 0·5—1 Proz. des Totalaschengehaltes auszuführen.

1. Man ermittelt die Zusammensetzung der Zuckerasche, welche aus Salzen der zweiten und dritten Gruppe in beinahe unveränderlichen Verhältnissen besteht[3]), und bestimmt die Leitfähigkeit bei 25° der verschieden konzentrierten Lösungen von diesem Zuckeraschensalz in Wasser. Diese Leitfähigkeit kann übrigens nach den Gesetzen für isohydrische Lösungen mit Leichtigkeit aus der Zusammensetzung berechnet werden (und aus den nach älteren Bestimmungen bekannten Leitfähigkeiten der Komponente). Am besten wird die Konzentration in Grammäquivalenten pr. Liter ausgedrückt und die molekulare Leitfähigkeit der Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit vom Gehalt tabelliert.

2. Man bestimmt die Änderung der Leitfähigkeit einer Zuckersalzlösung durch Zusatz von geringen Mengen Zucker (5—10 Proz.) und berechnet daraus α. (Dieser α-Wert kann auch angenähert durch Interpolation aus den oben gegebenen Daten berechnet werden.) Aus diesem α-Wert berechnet man die Zahl, welche angiebt, wie viele mal schlechter eine Zuckersalzlösung leitet, wenn sie 1—5 Prozent Rohrzucker enthält, als wenn kein Zucker in der Lösung vorhanden ist.

3. Man verdünnt die zu analysierende Lösung (Melasse), bis sie einen bekannten kleinen Gehalt (1—5 Proz.) an Rohrzucker besitzt. (Dabei werden alle nichtleitenden Bestandteile (ausser Wasser) als Rohrzucker berechnet.) Die Leitfähigkeit dieser Lösung wird in gewöhnlicher Weise bei 25° bestimmt und mit der nach 2 durch Interpolation bestimmten Verhältniszahl multipliziert, so bekommt man die Leitfähigkeit der entsprechenden zuckerfreien Lösung. Aus der nach 1 bestimmten Tabelle erfährt man dann den Gehalt an Salz in der Lösung. Aus dem Verdünnungsgrade bekommt man zuletzt den Wert des Gehaltes der ursprünglichen Lösung.

---

[1]) Reichert: Ztschr. f. analyt. Ch. **28**, 14, 1889.
[2]) Fock: Ztschr. f. analyt. Ch. **29**, 36, 1890.
[3]) Fock: l. c. **29**, 49 u. 53.

Als Temperaturkorrektion kann man, wenn die Temperatur nicht mehr als 1 Grad von 25° abweicht, mit ausreichender Genauigkeit den Temperaturkoëffizienten 0·02 benutzen[1]).

Nachdem man folglich die unter 1 und 2 erwähnte Tabelle und Verhältniszahl einmal für alle bestimmt hat, braucht man nur eine einzige äusserst leichte Bestimmung der Leitfähigkeit auszuführen, um den Salzgehalt zu erfahren. Wie viel bequemer diese Bestimmungsweise als die von Herrn Reichert vorgeschlagene ist, geht zur Genüge aus Herrn Focks ausführlicher Kritik derselben hervor. Die Genauigkeit ist ausserdem nach dem Reichertschen Verfahren in einigen Fällen sehr mässig (bis zu 10 Proz. Abweichung von dem Analysenresultate)[2]), während ohne Schwierigkeit die hier vorgeschlagene Behandlungsweise eine Genauigkeit von wenigstens 1 Proz. geben dürfte.

---

[1]) Wenn man bei anderen Temperaturen als 25° arbeiten will, ist es ja leicht zu diesem Zweck den Temperaturkoëffizienten genau zu bestimmen.

[2]) Fock: l. c. 52.

Stockholm, März 1892.

Referate.

87. Über elektrokapillare Reaktionen von F. Braun (Wied. Ann. **44**, 501—509. 1891). Mehrfach veränderte Ausführungen des bekannten Versuches von Becquerel bringen den Verf. schliesslich auf folgende Anordnung. An eine Platte von Kupferkies wird die Hälfte eines Krystallisierschälchens geklebt; den halbcylindrischen Raum teilt eine poröse Thonplatte in zwei Quadranten, von denen der eine mit Schwefelnatrium, der andere mit Kupfernitrat gefüllt wird; die Thonplatte ist mit Natronlauge getränkt. Dann scheidet sich auf dem mit dem Nitrat in Berührung stehenden Teile des Kupferkieses metallisches Kupfer aus.

Hiernach würde es sich um einen Fall der vom Ref. (Sitzungsber. der sächs. Ges. d. W. 1891, 239—252) charakterisierten „Fernewirkungen" handeln.

W. O.

---

88. Zur Berechnung der elektromotorischen Kraft inkonstanter Ketten von F. Braun (Wied. Ann. **44**, 510—511. 1891). Der Verf. wendet sich gegen eine Bemerkung des Ref. (**7**, 266) und betont, dass die von ihm angewendete Schlussweise nur die bekannten Gesetze der Elektrizitätslehre zur Grundlage habe und daher richtig sein müsse. Doch macht der Verf. noch die Annahme, dass Elektrizität von dem Elektrolyt auf das Quecksilber übergehe, wie aus dem von ihm wiederholten Wortlaut unmittelbar ersichtlich ist. Diese Annahme, welche in den Gesetzen der Elektrizitätslehre nicht begründet ist, bringt gerade das vom Ref. beanstandete Resultat hervor, und dürfte daher fallen zu lassen sein; ohnedies neigt der Verf. ja selbst zur Auffassung der Trennungsflächen von Metallen und Elektrolyten als Kondensatoren und müsste demnach keinen Übergang der Elektrizität an dieser Stelle postulieren. *W. O.*

---

89. Die Kontraktion von geschmolzenem Gestein von C. Barus (Amer. Journ. of Sc. **42**, 498—499. 1891). Eine Probe von Diabas zeigte völlig normales Verhalten, indem beim Erkalten das Volum zuerst ziemlich schnell mit abnehmender Temperatur abnahm; bei 1112° folgte eine plötzliche Volumverminderung, der Erstarrung entsprechend, und weiterhin eine geringe Zusammenziehung. Das spezifische Gewicht des ursprünglichen Gesteines war 3·1078, des geschmolzenen 2·717.

W. O.

---

90. Die Molekulargewichte der Flüssigkeiten nach ihren Siedepunkten von H. M. Vernon (Ch. N. **64**, 54—58. 1891). Unter der Voraussetzung, dass die Siedepunkte analoger Verbindungen bei gleichem Molekularzustande gleiche Unterschiede zeigen müssten, schliesst der Verf., wo grosse Abweichungen hiervon

bestehen, auf abweichenden Molekularzustand. Nach der Analogie sollte z. B. der Siedepunkt des Fluorwasserstoffs bei etwa — 120° liegen; da er aber bei 19·4° liegt, schliesst der Verf. auf die Molekularformel $(HFl)^4$. Ebenso wird aus dem Vergleich von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen für Wasser die Formel $(H^2O)^4$ erschlossen. Schwefel lässt S^{12} vermuten, Selendioxyd $(SeO^2)^4$. Die anderen Verbindungen der Nichtmetalle scheinen meist normal.

Weiter diskutiert der Verf. noch zahlreiche organische Verbindungen, worauf verwiesen sein mag. *W. O.*

---

91. Die Geschwindigkeit der Explosion in Gasen von H. Dixon (Ch. N. **64,** 70—73. 1891). Der Verf. bestätigt zunächst wesentlich die von Berthelot gegebenen Zahlen, indem er folgende Geschwindigkeiten in Metern per Sekunde misst:

$2H^2 + O^2$	2821
$H^2 + N^2O$	2305
$CH^4 + 2O^2$	2322
$C^2H^4 + 3O^2$	2364
$2C^2H^2 + 5O^2$	2391
$C^2N^2 + 2O^2$	2321

Knallgas wird durch Wasserstoff beschleunigt, durch Sauerstoff verlangsamt. Ähnlich wie Sauerstoff, aber schwächer wirkt Stickstoff. Da überschüssiger Sauerstoff auch die Geschwindigkeit mit Äthylen, Cyan und Methan vermindert, so scheint dem Verf. die Annahme nicht wahrscheinlich, dass der Kohlenstoff zuerst zu Kohlenoxyd verbrenne.

Kohlenoxyd und Sauerstoff, welche ohne Wasserdampf nicht verbrennen, zeigen bei Gegenwart desselben eine zunehmende Geschwindigkeit bis etwa 5%, darüber hinaus wird die Geschwindigkeit konstant. *W. O.*

---

92. Über Didym aus verschiedenen Quellen von C. M. Thompson (Ch. N. **64,** 167. 1891). Der Verf. berichtet, dass er bei der Wiederholung der von Krüss und Nilson (**2,** 108 u. 348) mitgeteilten Beobachtungen andere Resultate erhalten habe, welche die Annahme einer grossen Anzahl neuer Elemente nicht nötig machen. *W. O.*

---

93. Die magnetische Drehung einiger Ammonium- und Natriumsalze fetter Säuren von W. H. Perkins (Ch. N. **64,** 269. 1891). Die beobachteten Drehungen waren:

		ber.	Diff.
Ammoniumformiat	3·363	3·489	0·126
„ acetat	4·246	4·343	0·095
„ propionat	5·259	5·280	0·021
Natriumformiat	2·347		
„ acetat	3·281		
„ propionat	4·308		
„ butyrat	5·332		

Unter ber. stehen die Summen der Werte für Ammoniak und die reine Säure. Wie man sieht, sind die Differenzen in diesem Falle weit geringer, als bei den Halogenwasserstoffsäuren. Daraus ist zu schliessen, dass im Falle der Fettsäuren

der Unterschied der Drehung zwischen der Säuremolekel und dem um ein Wasserstoffatom ärmeren Ion sehr gering ist, nicht aber, dass, wie der Verf. bemerkt, „Ostwalds views are inapplicable“. Es liess sich allerdings erwarten, dass der Übergang von HCl in $\overline{Cl}$ einen grösseren Unterschied bedingen würde, als der von $HCOOH$ in $HCO\overline{O}$, aber der Ref. muss gestehen, dass die Kleinheit des letzteren von ihm nicht erwartet worden ist. Eine Zwischenstellung wird voraussichtlich die Cyanwasserstoffsäure einnehmen, welche zusammengesetzter ist, als Chlorwasserstoff, und weniger zusammengesetzt, als Ameisensäure.

Auf alle Fälle widersprechen die Ergebnisse der früheren Auffassung des Verf., als bestånden die Ammoniaksalze aus Gemengen freier Säure und freier Basis. *W. O.*

---

94. Über die Messung der spezifischen Wärme der Flüssigkeiten bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes bei normalem Druck. Vorläufige Mitteilung von G. P. Grimaldi (Rendic. Acc. Lincei **7,** 58—63. 1891). Die für die angegebene Untersuchung konstruierten Apparate nebst einigen vorbereitenden Untersuchungen werden geschildert, Messungen jedoch noch nicht mitgeteilt. *W. O.*

---

95. Über die Benutzung des Lakmoids zur Bestimmung der Affinitäten organischer Säuren von F. Röhmann und W. Spitzer (Ber. **24,** 3010—3015. 1891). Prüft man mittelst roten Lakmoids die Reaktion einer Flüssigkeit, welcher neben einer bestimmten Menge einer organischen Säure wachsende Mengen eines Alkalis zugefügt werden, so tritt Bläuung bei einem bestimmten Punkte vor vollkommener Neutralität ein, und zwar um so eher, je schwächer die Säure ist. Man kann aus solchen Beobachtungen die Affinitätskoeffizienten der fraglichen Säuren erschliessen, und die Verf. zeigen, dass dieselben mit den anderweit bestimmten Werten gut übereinstimmen.

Bemerkenswert sind die Beobachtungen der Verf. an zweibasischen Säuren. Bei Oxal-, Wein- und Traubensäure liegt der neutrale Punkt für rotes Lakmoid bei einem Gemenge aus saurem und neutralem Salz, bei Apfel-, Bernstein- und Citronensäure vor der Bildung des sauren Salzes, bei einem Gemenge von freier Säure und saurem Salz. *W. O.*

---

96. Über den Isomorphismus einiger organischer Substanzen von W. Muthmann (Ztschr. f. Kryst. **19,** 357—367. 1891). Die Baryumsalze der von Baeyer hergestellten isomeren Tetrahydroterephtalsäuren haben sich, wie der Verf. schon bemerkt hatte, und wie Haushofer unabhängig davon feststellte, als isomorph erwiesen; auch krystallisieren sie zusammen. Die Methylester sind nicht isomorph. Der Verf. weist auf die Wichtigkeit solcher Thatsachen für die Beurteilung der Gleichheit oder Verschiedenheit chemischer Verbindungen hin; während bisher meist isomere Verbindungen krystallographisch ganz verschieden gefunden worden sind, würden die hier vorliegenden Stoffe krystallographisch für identisch erklärt werden müssen, obwohl sie sicher verschieden sind. Ferner beschreibt er einige weitere Fälle von zusammenkrystallisierenden oder symmorphen Stoffen.

Ebenso wie isomere können auch chemisch nahestehende Stoffe isomorph sein.

(Es wäre dies als der Grenzfall geringsten Einflusses in der Morphotropie aufzufassen.) *W. O.*

---

97. Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber von Guntz (C. r. **113,** 72—75. 1891). Chlorsilber, welches kurze Zeit dem Licht ausgesetzt war, lässt sich bekanntlich „entwickeln", bevor noch eine sichtbare Färbung eintritt. Chlorsilber von gleichen Eigenschaften erhält man, wenn man es in der Dunkelheit einige Zeit am Rückflusskühler mit Wasser kocht. Bei längerer Belichtung geht Chlor weg, wie man bei Anwendung sehr starken Lichtes leicht nachweisen kann, und es bildet sich Subchlorür mit denselben Eigenschaften, wie man es aus Subfluorür erhalten kann. Die thermische Gleichung ist:

$$2\,AgCl = Ag^2Cl + Cl - 287\,K.$$

Der Vorgang erfolgt also unter ganz bedeutendem Wärmeverbrauch. Die Zersetzung erfolgt wegen der Undurchsichtigkeit des Subchlorürs nicht proportional der Lichtwirkung. Das Subchlorür selbst wird durch das Licht schliesslich gleichfalls zersetzt. *W. O.*

---

98. Schmelzpunkte gewisser Gemenge organischer Verbindungen von L. Vignon (C. r. **113,** 133—136. 1891). Es wurden verschiedene Kohlenwasserstoffe miteinander gemengt und die Schmelzpunkte ermittelt; die Stoffe waren Naphtalin, Diphenyl, Phenenthren, Triphenylmethan und Anthracen.

Es wurden mit Gemengen ohne Anthracen die bekannten Erscheinungen erhalten, indem ein bestimmtes Gemenge einen niedrigsten Schmelzpunkt hat. (Der Verf. sieht dies „eutektische" Gemenge noch immer als eine chemische Verbindung an.) Gemenge, die Anthracen enthielten, zeigten kein Minimum, sondern der Schmelzpunkt wächst mit dem Anthracengehalt, ist aber stets etwas höher, als der nach der Mischungsregel berechnete Wert.

In einer Fortsetzung (C. r. **113,** 471—473. 1891) dehnt der Verf. seine Untersuchungen auf andere Stoffe aus und kommt zu dem Ergebnis, dass aus ihnen sich nichts über die Funktion der beteiligten Stoffe schliessen lässt.

W. O.

---

99. Über die Dichte des Sauerstoffs, des Wasserstoffs und der Luft von A. Leduc (C. r. **113,** 186—189. 1891). Der Verf. hat unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmassregeln diese Konstanten nochmals bestimmt und folgende Werte für Luft = 1 erhalten:

Wasserstoff	0·0695
Sauerstoff	1·1050
Stickstoff	0·9720

Das Verhältnis $H:O$ ist gleich 1 : 15·905. *W. O.*

---

100. Über die Paraban- und Oxalursäure von W. C. Matignon (C. r. **113,** 198—200. 1891). Die Verbrennungswärme bei den Säuren beträgt für konstanten Druck:

Parabansäure	$C^3O^3N^2H^2$	2127 *K*
Oxalursäure	$C^3O^4N^2H^4$	2110 „

W. O.

---

101. Neues Isothermennetz der Kohlensäure von E. H. Amagat (C. r. **113**, 446—451. 1891). Die Mitteilung enthält einen vorläufigen Überblick über die Beziehungen zwischen Druck, Volum und Temperatur, beim Kohlendioxyd zwischen 0° und 258°, sowie bis zu 1000 Atm. Druck. Besonders sorgfältig ist die Umgebung des kritischen Punktes untersucht worden. Die umfänglichen Tabellen sowie die Kurventafeln lassen sich leider nicht wiedergeben. Die theoretischen Ergebnisse sollen folgen. *W. O.*

102. Änderung der elektromotorischen Kraft der galvanischen Elemente mit dem Druck von H. Gilbault (C. r. **113**, 465—466. 1891). Aus der Theorie der freien Energie erhält man die Gleichung $q \frac{dE}{dp} = dv$, wo E die elektromotorische Kraft, p der Druck und q die Elektrizitätsmenge ist, welche der Volumenänderung eins entspricht. Der Verf. fand, dass, entsprechend der Theorie, galvanische Elemente ohne Gasentwicklung der Formel $E_0 - E = ap$ folgten; nur bei sehr hohen Drucken ist ein Glied $-bp^2$ hinzuzufügen. Elemente mit Gasentwicklungen gehorchten, wiederum der Theorie gemäss, der Formel $E_0 - E = A \log p$. Der numerische Vergleich ergab in Millivolts für 100 Atm.:

	berechnet	beobachtet
Daniell (20°/₀ $ZnSO^4$)	+ 0·517	+ 0·5
„ (27·6 „ „)	+ 0·22	+ 0·2
Warren de la Rue (1°/₀ $ZnCl^2$)	+ 0·662	+ 0·7
„ (40°/₀ „ „)	— 0·504	— 0·5
Accumulator Plonté (8·8°/₀ H^2SO^4)	— 1·27	— 1·2
Volta	— 58·6	— 60·0
Bunsen	— 38·3	— 40·5
Groves Gassäule	+ 86·5	+ 84·5

Die Übereinstimmung ist sehr gut zu nennen.

Hierzu macht Duhem (C. r. **113**, 536—537. 1891) die Bemerkung, dass sich die fragliche Theorie zuerst bei W. Gibbs finde, und dass die Formel in einer Arbeit enthalten sei, welche Moutier 1884 in der Lumière électrique in Gemeinschaft mit Duhem veröffentlicht habe. *W. O.*

103. Verbrennungs- und Bildungswärmen nitrierter Benzole von Berthelot und Matignon (C. r. **113**, 246—249. 1891).

	Verbrennungswärme	
o-Dinitrobenzol	7046 *K*	7035 *K*
m- „	6981 „	6970 „
p- „	6965 „	6954 „
sym. Trinitrobenzol	6659 „	6638 „
asym. „	6806 „	6785 „

Die erste Zahl bezieht sich auf konstantes Volum, die zweite auf konstanten Druck. Die Werte führen zu dem Ergebnis, dass Verbrennungen mit Hilfe des Sauerstoffs der Nitrogruppen annähernd ebensoviel Wärme entwickeln, wie mit freiem Sauerstoff. *W. O.*

104. Über die Ausdehnung des Phosphors und seine Volumänderung beim Schmelzen von A. Leduc (C. r. **113,** 259—261. 1891). Der Phosphor verhält sich vollkommen den bekannten Gesetzen gemäss. Zwischen seinen numerischen Ergebnissen und denen von Kopp findet der Verf. geringe Übereinstimmung.

W. O.

---

105. Kalorimetrische Untersuchungen über das Silicium und Aluminium im Gusseisen von F. Osmond (C. r. **113,** 474—476. 1891). Entsprechend älteren Versuchen von Troost und Hautefeuille fand der Verf., dass siliciumarmes Eisen eine grössere, siliciumreiches eine kleinere Wärmeentwicklung giebt, als berechnet; ersteres bildet sich somit unter Wärmeverbrauch, letzteres unter Wärmeentwicklung. Die Grenze liegt etwa bei 5% Silicium. Die Legierung mit Aluminium erfolgt ohne wesentliche Wärmetönung. *W. O.*

---

106. Bildungswärme des Platinbromids und seiner wichtigsten Verbindungen von L. Pigeon (C. r. **113,** 476—479. 1891). Durch vorsichtiges Erhitzen von Platinbromwasserstoffsäure auf 180° wurde $PtBr^4$ hergestellt; als Erhitzungsflüssigkeit empfiehlt der Verf. ein Gemenge der Nitrate von Kalium, Natrium und Calcium, welches bei 150° schmilzt. Die Lösungswärme ist $+ 99\,K$. Bei der Reduktion mit Kobalt wurden 936 K beobachtet, woraus die Bildungswärme des gelösten Tetrabromids gleich 523 K, die des festen gleich 424 K sich ergiebt. In Bromwasserstoff löst sich das Bromid mit 183 K. Die krystallisierte Platinbromwasserstoffsäure $H^2PtBr^6 + 9H^2O$ löst sich mit $-28{\cdot}6$ K. Daraus folgt die Bildungswärme der gelösten Platinbromwasserstoffsäure zu 607 K, die der krystallisierten zu 636 K. Die Zahlen stehen den für die entsprechenden Chlorverbindungen gefundenen ganz nahe. *W. O.*

---

107. Experimentelle Bemerkungen über eine Klasse von Kapillarerscheinungen, nebst Anwendung auf die Analyse alkoholischer und anderer Flüssigkeiten von E. Gossart (C. r. **113,** 537—540. 1891). Der Verf. hat sich mit den Gesetzen der Tropfenbildung und des Bestehens von Flüssigkeitstropfen auf Flüssigkeiten beschäftigt und ist dabei zu bemerkenswerten Ergebnissen gekommen, von denen er einen auszüglichen Überblick giebt. Da ein Auszug aus diesem Auszug sich nicht wohl herstellen lässt, muss der Bericht bis auf das Erscheinen der ausführlichen Abhandlung verschoben werden. *W. O.*

---

108. Über einen charakteristischen Unterschied zwischen der Substitution von Alkylen an Kohlenstoff und an Stickstoff von C. Matignon (C. r. **113,** 550—551. 1891). Der Verf. bestätigt den von Stohmann und Langbein ausgesprochenen Satz, dass durch den Eintritt von Methyl am Stickstoff die Verbrennungswärme mehr steigt, als wenn Methyl an Kohlenstoff tritt. So fand er für konstanten Druck:

Methyltheobromin (Kaffein)	10160	Diff. 1701
Theobromin	8459	
Äthylharnstoff	4722	Diff. 1550 + 1657
Harnstoff	1515	
Cholestrophan	5386	Diff. $2 \times 1630\,K$.
Parabansäure	2126	

Die homologe Differenz am Kohlenstoff ist meist 1550 *K* und übersteigt nicht 1570 *K*; während hier die Zahlen über 1600 bis 1700 *K* betragen.

Durch Verbrennung des Pyvurils von Grimaux, welches von diesem als ein am Kohlenstoff methyliertes Allantoïn gedeutet war, ergab sich 5669 *K*. Allantoïn hat 4138 *K* gegeben, der Unterschied von 1531 *K* bestätigt die Deutung von Grimaux. *W. O.*

109. Über die Existenz saurer und basischer Salze einbasischer Säuren in sehr verdünnten Lösungen von D. Berthelot (C. r. **113,** 641—643. 1891). Der Verf. findet, dass beim Zusatz sehr geringer Mengen einer starken Säure oder Base zu der Lösung eines Neutralsalzes die Leitfähigkeit nicht in dem nach der Mischungsregel berechneten Massstabe zunimmt, sondern viel weniger, und schliesst daraus, insbesondere im Falle von Salzsäure und Baryt bei Gegenwart von Chlorbaryum, auf die Existenz saurer und basischer Salze. Er hat dabei übersehen, dass die Erscheinungen ihre Erklärung aus dem Massenwirkungsgesetz und der Theorie der isohydrischen Lösungen von Arrhenius finden, obwohl ihm diese, wenigstens dem Namen nach, bekannt ist. *W. O.*

110. Über die Bildungswärme des Hydrazins und der Stickstoffwasserstoffsäure von Berthelot und Matignon (C. r. **113,** 672—679. 1891). Mit Präparaten, die vom Entdecker mitgeteilt waren, wurden folgende Zahlen erhalten.

Lösungswärme des Hydrazinsulfats $N^2H^6SO^4$ — 87 *K*.

Neutralisationswärme ($H^2SO^4Aq + N^2H^4Aq$) 111 *K*.

Neutralisationswärme mit Chlorwasserstoffsäure 104 *K* für $N^2H^4Aq + 2HClAq$.

Die Verbrennung des Sulfats zu Stickstoff, Wasser und verdünnter Schwefelsäure giebt 1277 *K*; dieselbe wurde unter Zusatz von Kampfer in der Bombe bestimmt. Die Bildungswärme des gelösten Hydrazins ist darnach — 95 *K*.

Die Lösungswärme des Stickstoffammoniums, NH^4N^3, ist — 71 *K*. Die Neutralisationswärme mit Baryt ist 100 *K*, mit Ammoniak 82 *K* pro Äquivalent. Die Verbrennung des Stickstoffammoniums gab 1638 *K* für konstantes Volum, 1633 *K* für konstanten Druck. Demnach ist die Bildungswärme des Stickstoffammoniums — 253 *K* im festen, — 323 *K* im gelösten Zustande; die freie Säure hat im gelösten Zustande die Bildungswärme — 616 *K*.

Die Ergebnisse kommen den im vorigen Hefte mitgeteilten Bestimmungen von Bach nahe. *W. O.*

111. Über die Färbung der Kobaltsalze und den Zustand der Salze in Lösung von A. Étard (C. r. **113,** 699—701. 1891). Der Verf. hat die Löslichkeitskurven des Kobaltjodürs und -chlorürs bestimmt und gefunden, dass sie sich aus je zwei Teilen zusammensetzen; der Schnittpunkt liegt bei 37°, resp. 50°. Aus kalten Lösungen krystallisiert ein Salz mit $6H^2O$, aus heissen, die grün sind, eines mit $4H^2O$, und der Verf. nimmt in üblicher Weise an, dass diese Hydrate auch in den Lösungen enthalten seien, ohne Rücksicht auf den Satz, dass die Gestalt der Löslichkeitskurve nicht sowohl durch das bestimmt wird, was in der Lösung, als vielmehr durch das, was neben der Lösung existiert.

Die grüne Farbe erhält sich bis 320°, doch kann in einer gesättigten Lösung von Chlormagnesium die blaue Farbe beobachtet werden (die in diesem Falle wohl dem gebildeten Chlorkobalt zugeschrieben werden kann).

Die beiden Löslichkeitskurven des Kobaltchlorürs entsprechen den Hydraten $CoCl^2 . 6H^2O$ und $CoCl^2 . 2H^2O$. *W. O.*

---

112. Über den Ausfluss der Flüssigkeiten durch kapillare Röhren von A. Colson (C. r. **113,** 740—742. 1891). Neben anderen Versuchen, die nichts neues ergaben, hat der Verf. Ausflussbestimmungen beim Siedepunkt der untersuchten Flüssigkeiten gemacht und gelangt zu dem Ergebnis, dass die Ausflusszeit proportional der Quadratwurzel aus der Dichte ist. Die „Konstante" $\frac{t}{\sqrt{d}}$ ergab sich mit einem Apparat gleich 101 für Äther, 101 für Bromäthyl, 102 für Jodäthyl, 103 für Wasser, mit einem anderen Apparat 176 für Äther, 176 für Pentan, 175 für Aldehyd, 175 für Acetylchlorid, 178 für Schwefelkohlenstoff, 178 für Wasser, 195 für Chloroform, 183 für Acetan, 200 für Allylalkohol, 204 für Allylamin, 244 für Tetrachlormethan, was allerdings kaum das angegebene Gesetz bestätigt; ausserdem konstatiert der Verf. noch die Existenz „unvollkommen beweglicher" Flüssigkeiten, zu denen namentlich die Alkohole gehören. *W. O.*

---

113. Über eine Abänderung der kalorimetrischen Bombe von Berthelot und die industrielle Bestimmung des Heizwertes der Brennmaterialien von P. Mahler (C. r. **113,** 774—776. 1891). Der Verf. stellt den Apparat aus Stahl mit einem inneren Überzug von Email her und benutzt den im Handel vorkommenden, auf 100 Atm. zusammengepressten Sauerstoff zur Füllung. Einige Belegversuche zeigen, dass man auf diese Weise gute Zahlen erhalten kann. *W. O.*

---

114. Über die Dampfdrucke der Lösungen des Chlorkobalts von G. Charpy (C. r. **113,** 794—795. 1891). Verfolgt man die Dampfdrucke bei wechselnden Temperaturen, so zeigt sich, dass die Kurve aus zwei annähernd geradlinigen Teilen besteht, welche durch eine zwischen 40° und 75° liegende Krümmung verbunden sind.

Der Verf. hebt hervor, dass dieses Ergebnis, sowie das ähnliche von Étard über die Löslichkeit, sowohl auf die Existenz verschiedener Hydrate, wie auf eine Änderung im Molekularzustande des Salzes gedeutet werden könne, und dass die vorhandenen Messungen nicht gestatten, die Frage in einem oder dem anderen Sinne zu entscheiden. *W. O.*

---

115. Thermische Angaben über die aktive Äpfelsäure und deren Kalium- und Natriumsalze von G. Massol (C. r. **113,** 800—802. 1891). Die Lösungswärme der Säure ist — 33 *K*. die Neutralisationswärmen betragen für Kali 133·8 und 128·5 *K*, für Natron 124·0 (wahrscheinlich ein Versehen für 134·0) und 124·6 *K*. Die Lösungswärmen sind für das saure und neutrale Kali- resp. Natronsalz — 57·8, + 15·5, — 16·6, + 17·8 *K*. *W. O.*

---

116. Bemerkung zu dem Referate über meine Abhandlung, betreffend die Ausdehnung des Platins zwischen 30—1700° von Th. Seliwanoff (diese Zeitschrift **9,** 91). In einer Abhandlung: „Zur Bestimmung höherer Tempera-

turen. I. Über die Ausdehnung des Platins von 0° bis 1670°"[1]), habe ich die referierte Arbeit beschrieben. Ich habe darin ausdrücklich hervorgehoben: 1. dass diese Untersuchung als Fortsetzung der Arbeit von Victor Meyer und Langer nach dem Vorschlag meines hochverehrten Lehrers Herrn Prof. Victor Meyer unternommen ist (pag. 154); 2. dass dieselbe nicht von mir allein, sondern gemeinschaftlich mit Herrn Prof. Victor Meyer, damals in Göttingen, ersonnen ist (pag. 155); und 3. dass die Arbeit nur teilweise abgeschlossen ist. Herr Prof. V. Meyer wird diese Arbeit später in deutscher Sprache veröffentlichen, wenn sie völlig abgeschlossen sein wird. Die Arbeit ist von mir schon jetzt in russischer Sprache publiziert, weil ich glaube, dass auch die bis jetzt gefundenen Resultate für die Bestimmung höherer Temperaturen verwendbar sind.

---

117. **Über das Theorem von van der Waals bezüglich der „korrespondierenden" Temperaturen, Volume und Drucke** von S. Young (Phil. Mag. (5) **33**, 153—185. 1892). Der Verf. hat das von ihm und Ramsay gesammelte experimentelle Material über Benzol, Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Tetrachlormethan, Zinnchlorid, Äther, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Essigsäure dazu benutzt, um das fragliche Theorem zu prüfen. Dazu hat er die Siedepunkte und die Volume im gasförmigen und flüssigen Zustande bei korrespondierenden Drucken, sowie die Dampfdrucke und Volume im gasförmigen und flüssigen Zustande bei korrespondierenden Temperaturen bestimmt und die Verhältnisse dieser Zahlen berechnet.

Im allgemeinen ergiebt sich, dass die fraglichen Beziehungen nicht genau sind. Ziemlich gut stimmen die Volume im flüssigen Zustande, und zwar etwas besser bei korrespondierenden Drucken als bei korrespondierenden Temperaturen. Gleiches gilt für die Volume der Dämpfe, wo sich der Vergleich bei korrespondierenden Drucken als der viel bessere ergiebt. Am übersichtlichsten gestaltet sich der Vergleich, wenn man das Verhältnis zwischen der wirklichen Dichte und der theoretischen bei korrespondierenden Drucken berechnet, welches unabhängig von der Natur der Flüssigkeit sein müsste. Die Beziehung gilt recht angenähert für die meisten der genannten Stoffe; die Alkohole und Essigsäure bilden aber unzweifelhafte Ausnahmen. Auch untereinander verglichen zeigen die Alkohole viel erheblichere Abweichungen, als die anderen Stoffe.

Der Verf. schliesst mit einer Bemerkung über die Bestimmung der kritischen Konstanten, indem er namentlich die Schwierigkeiten in der Bestimmung des kritischen Volums hervorhebt und ein graphisches Verfahren zur möglichst sicheren Bestimmung desselben angiebt. Seine jetzigen Werte für die genannten Stoffe weichen von den früher in Gemeinschaft mit Ramsay angegebenen zum Teil ab. Als annäherndes Gesetz ergiebt sich, dass die kritische Dichte 4·4 mal so gross ist, wie die theoretische. Die Alkohole bilden wieder eine Ausnahme.

W. O.

---

118. **Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode, auch unter stark vermindertem Druck** von C. Schall (Journ. f. pr. Ch. **45**, 134—144. 1892). Der Verf. beschreibt sein früher (**6**, 381) ange-

[1]) Journal d. Russ. Ph.-Chem. Gesellschaft. Physikalische Abteilung. Bd. **23**, pag. 152—170.

gebenes Verfahren genauer unter Hervorhebung der für die Ausführung wichtigen Einzelheiten. *W. O.*

119. Spezifische Wärme des Aluminiums von J. W. Richards (Proc. Chem. Soc. Franklin Instit. **3**, 141—144. 1891). Nach der Methode gleichzeitiger Bestimmungen mit einem Stück Platin fand der Verf. für die wahre spezifische Wärme des Aluminiums bei der Temperatur t den Wert

$$q_t = 0{\cdot}2220 + 0{\cdot}0001\,t.$$

Sie ist also 0·222 bei 0° und 0·2845 bei 625°, dem Schmelzpunkt. Die Atomwärme wächst also von 6·0 bis 7·7. *W. O.*

120. Über die Umlagerungswärme des Opianoximanhydrids von C. Liebermann (Ber. **25**, 89—90. 1892). Stohmann fand die Verbrennungswärme des Opianoximanhydrids gleich 11523 *K*, die des daraus durch Umlagerung entstehenden Hemipinimids gleich 10997 *K*. Der Unterschied von 526 *K* ist ungewöhnlich hoch, wie der Verf. schon unmittelbar beobachtet hatte. *W. O.*

121. Zur Kenntnis der stereoisomeren und polymeren Zimmtsäuren von C. Liebermann (Ber. **25**, 90—95. 1892). Der Verf. teilt folgende von Stohmann bestimmte Verbrennungswärmen mit:

Allozimmtsäure	10476 *K*
Zimmtsäure	10423 „
β-Truxillsäure	10401 „
α-Truxillsäure	10353 „
Polyzimmtsäure	10210 „

W. O.

122. Über eine Reihe von Cäsiumtrihaliden von H. L. Wells **nebst krystallographischen Daten** von S. L. Penfield (Amer. Journ. of Soc. **43**, 17—32. 1892). Wenn Bromwasser zu einer konzentrierten Lösung von Cäsiumchlorid gesetzt wird, so erfolgt ein glänzend gelber Niederschlag, dessen Zusammensetzung $CsClBr^2$ ist. Folgende Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung wurden erhalten:

CsI^3	schwarz, Pulver braun,
$CsBrI^2$	dunkelrotbraun, Pulver dunkelrot,
$CsBr^2I$	cherryrot,
$CsClBrI$	gelbrot, zunehmend gelber,
$CsBr^3$	
$CsClBr^2$	
$CsCl^2I$	orange,
$CsCl^2Br$	hellgelb.

Sie verlieren an der Luft Halogen, die Jodverbindungen am langsamsten. $CsCl^3$ konnte nicht erhalten werden.

Die Verbindungen deuten auf eine grosse Analogie zwischen Cäsium und Thallium. Beim Kalium ist nur das recht unbeständige KI^3 bekannt.

Der Verf. diskutiert zum Schluss die mögliche Konstitution dieser interessanten Verbindungen. *W. O.*

123. Bemerkungen über den Satz von den korrespondierenden Zuständen von E. Mathias (Journ. de Phys. (3) **1,** 53—73. 1892). Die bekannte reduzierte Zustandsgleichung von van der Waals:

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(3n-1) = 8m,$$

wo $\varepsilon = \frac{p}{\pi}$, $n = \frac{v}{\varphi}$, $m = \frac{T}{\theta}$ ist (p Druck, v Volum, T absolute Temperatur, π, φ, θ die entsprechenden kritischen Werte), führt zu folgenden Sätzen.

Da ε und m zwischen 0 und 1 liegen, während n zwischen $^1/_3$ und ∞ liegt, so muss $3n - 1 \geq 0$, $n \geq {}^1/_3$ sein. Zwischen 1 und ∞ bezieht sich n auf gesättigten Dampf, zwischen 1 und $^1/_3$ auf Flüssigkeit. Somit ist die kritische Dichte immer grösser, als ein Drittel der Dichte der Flüssigkeit. Der Verf. belegt dies durch eine Tabelle.

Für die Dichte des gesättigten Dampfes in der Nähe des kritischen Punktes hat der Verf. schon früher (**7,** 614) eine Formel:

$$\delta = A\left(1 - m - 1{\cdot}124\sqrt{1 - m + \overline{0{\cdot}579^2}}\right)$$

gegeben, welche der Theorie der korrespondierenden Zustände entspricht, und bestätigt sie an weiteren Beispielen.

Ebenso bestätigt sich die Theorie an der Dichte von Kohlensäure, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Äther in flüssigem Zustande.

W. O.

---

124. Untersuchung der Änderungen, welche in einer angesäuerten Lösung von Natriumthiosulfat stattfindet, wenn die Umwandlungsprodukte im System verbleiben von A. Colefax (Journ. Chem. Soc. 176—199. 1892). Der Verf. hat den Verlauf des Zerfalls des Natriumthiosulfats in saurer Lösung durch Titration mit Jod unter verschiedenen Umständen verfolgt und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt.

Die Zersetzung ist nicht ganz vollständig; sie geht in stärkeren Lösungen weiter, als in schwächeren. Vermehrung der Säure vermehrt die Geschwindigkeit der Zersetzung und schiebt die Grenze weiter hinaus. Salzsäure wirkt stärker als die äquivalente, schwächer als die äquimolekulare Menge Schwefelsäure. Bei steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit und der Grenzwert.

Der Ref. möchte bei dieser Gelegenheit auf einen bemerkenswerten Umstand hinweisen. Nach der Dissociationstheorie enthält die Lösung des Natriumthiosulfats die Ionen $2\overset{+}{Na}$ und $\overset{=}{S^2O^3}$, die der freien Thioschwefelsäure $2\overset{+}{H}$ und dasselbe negative Ion $\overset{=}{S^2O^3}$. Da in beiden Lösungen dasselbe leicht zersetzbare Ion S^2O^3 vorhanden ist, so kann gefragt werden, warum die eine stabil, die andere unstabil ist. Die Antwort liegt darin, dass, wie die Katalyse des Rohrzuckers, des Methylacetats und vieler anderer Stoffe lehrt, unbeständige Gebilde bei Gegenwart von Wasserstoffionen schnell zerfallen, während andere Ionen im allgemeinen wirkungslos sind. Wasserstoffionen üben somit eine intensive katalytische Wirkung aus, d. h. sie beschleunigen Vorgänge, die bei ihrer Abwesenheit mit geringer Geschwindigkeit (die zuweilen von Null experimentell nicht zu unterscheiden ist) verlaufen. Dieses Gesetz ist ganz allgemein und fasst eine grosse Anzahl von bekannten Erscheinungen zusammen. *W. O.*

---

125. Lösung und Pseudolösung von H. Picton und E. Lindner (Journ. Chem. Soc. 148—176. 1892). Der Verf. hat, wie früher Spring und Winssinger, kolloide Lösungen verschiedener Metallsulfide hergestellt und sich überzeugt, dass dieselben teils mikroskopisch sichtbare Teilchen enthalten, teils, wo das Mikroskop keine Auskunft mehr giebt, die Gegenwart suspendierter Teilchen durch das „Tyndallsche Experiment", d. h. durch die Polarisation des von diesen Teilchen reflektierten Lichtes, wenn ein intensives Lichtbündel in die Flüssigkeit geleitet wird, erkennen lassen. Folgendes sind die Einzelheiten weiterer Versuche.

Kalloides Ferrihydroxyd. Das Mikroskop gab nichts, der Tyndallsche Versuch fiel positiv aus. Filtration durch eine poröse Thonzelle schied alles Eisen ab. Diffusion konnte nicht beobachtet werden, auch wenn keine Membran angewendet wurde. Ähnlich verhielt sich Chromhydroxyd und Thonerde.

Kieselsäure in saurer Lösung verhält sich negativ im Tyndallschen Experiment und lässt sich durch Thon filtrieren. Frei von Salzsäure erleidet sie eine geringe Kondensation.

Molybdänsäure zerstreut kein Licht und lässt sich durch Thon filtrieren.

Cellulose und Stärke reagieren auf den Lichtstrahl, letztere diffundiert nicht.

Kongorot. Die neutrale Lösung wird, durch Thon filtriert, farblos und diffundiert nicht; sie reagiert auf den Lichtstrahl. Ebenso die saure Lösung. Die alkalische Lösung reagiert nicht auf den Strahl und lässt sich filtrieren.

Oxyhämoglobin. Filtriert nicht durch Thon, reagiert auf den Strahl. Ebenso verhält sich Kohlenoxyd-Hämoglobin.

Wird eine kolloide Lösung einer elektromotorischen Kraft von etwa 8 *V* ausgesetzt, so sammelt sich die Substanz an einer Elektrode und wird von der anderen abgestossen. Die nachstehenden Zeichen geben die Elektrode an, an welcher Abstossung erfolgt. Schellack —, Eisenhydroxyd +, Hämoglobin +, Magdalarot +.

Schliesslich gehen die Verf. auf theoretische Betrachtungen ein, die sich im Auszug nicht wiedergeben lassen. *W. O.*

---

126. Experimentaluntersuchungen über Potentialdifferenzen an den Berührungsflächen sehr verdünnter Lösungen von W. Negbaur (Wied. Ann. 44, 737—758). Die Arbeit enthält die Resultate einer grossen Anzahl Messungen der elektromotorischen Kräfte von Flüssigkeits- und Konzentrationsketten, welche behufs Prüfung der vom Ref. (**2**, 613, **4**, 129) aufgestellten und späterhin von Planck (**5**, 609) in einigen Punkten erweiterten Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit der Ionen aufgestellt sind. Die Methode der Untersuchung war im wesentlichen die vom Ref. angegebene; leider erschwert das Fehlen näherer Angaben (z. B. über die vom Verf. in den Tabellen 1—13 benutzten Konzentrationen) eine weitere Benutzung des Zahlenmaterials vor der Hand im höchsten Grade. Die Übereinstimmung zwischen den aus den Gasgesetzen und Ionenbeweglichkeiten berechneten und den direkt beobachteten elektromotorischen Kräften von Flüssigkeits- und Konzentrationsketten ist ungefähr die gleich gute wie bei den früheren Messungen des Ref. Nur bei den mit Anwendung schwefelsaurer Salze kombinierten Konzentrationsketten fand Ref. eine völlige Diskrepanz (s. jedoch w. u.). Die von Planck (**6**, 287) für die Potentialdifferenz zweier verschiedener Lösungen gegebenen Formeln wurden durchaus von der Erfahrung bestätigt. *Nernst.*

---

127. Über die Potentialdifferenz verdünnter Lösungen von W. Nernst (Wied. Ann. **45**, 360—369). Verf. liefert einige Erweiterungen bez. Berichtigungen zur Arbeit Negbaurs (s. o.); insbesondere gelangt Verf. bei der Messung der elektromotorischen Kräfte von Konzentrationsketten, welche mit Anwendung schwefelsaurer Salze und Hg_2SO_4 als Depolarisator kombiniert sind, im völligen Gegensatz mit Negbaur zu mit der Theorie in Übereinstimmung befindlichen Resultaten. Die Erklärung dafür, dass Negbaur so abweichende Werte erhielt, scheint in der Wahl eines unbrauchbaren Depolarisators zu liegen. *Nernst.*

Bücherschau.

Kritische Studien im Bereiche der Fundamentalanschauungen der theoretischen Chemie von Karl Glücksmann. I. Teil. Über die Quantivalenz. 63 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1891. Preis: ℳ 1.50.

Der Verf. der vorliegenden Studie hat die Schwierigkeiten und Widersprüche, welche der Begriff Valenz enthält, lebhaft empfunden und hat das Bedürfnis, dieselben zu beseitigen. Zu seinem Ziele gedenkt er auf einem „rein chemischen" Wege zu gelangen, indem er alle Anwendungen der Physik, zu denen er z. B. den Avogadroschen Satz rechnet, unbedingt verwirft, und über die „Sucht der Physiker nach Konstanten" den Stab bricht. Er citiert Kant: „Es ist nicht Vermehrung, sondern Verunstaltung der Wissenschaften, wenn man ihre Grenzen ineinander laufen lässt", in spezieller Anwendung auf die Beziehung der Physik zur Chemie. Damit wäre eigentlich das vorliegende Buch für die Zeitschrift, welche die Pflege dieser Beziehung zum Zweck hat, als sich aus ihrem Gebiet ausdrücklich ausschliessend, erledigt.

Doch soll immerhin noch das Ergebnis, zu dem der Verf. gelangt, angeführt werden. Er gedenkt den Begriff der konstanten Valenz dadurch aufrecht zu erhalten, dass er dem von Kekulé eingeführten Notbegriff der molekularen Verbindungen eine sehr weite Ausdehnung giebt. Er wählt unter den verschiedenen Verbindungen, welche je zwei Elemente, z. B. Sauerstoff und Stickstoff, miteinander bilden, eine aus, welche als die primäre aufgefasst wird, und betrachtet alle übrigen als Verbindungen dieser mit dem anderen Element; diese Vorstellung soll auf sämtliche Verbindungen ausgedehnt werden.

Der Ref. hat aus dem, was über die Anwendung dieser Idee mitgeteilt worden ist, den Nutzen derselben nicht ersehen können. In der etwas schwülstigen Sprache und der geringen Klarheit des Vortrages kennzeichnet sich der zunächst mehr mit dem Gemüte als dem Verstande schaffende Anfänger. *W. O.*

Technik der Experimentalchemie von Dr. Rud. Arendt. Zweite umgearbeitete Auflage. XXXV und 756 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1892. Preis: ℳ 20.—.

In regelmässiger Folge sind die übrigen Lieferungen des schon früher (**8**, 238) angekündigten Werkes erschienen, und man kann dem Verf. zur Vollendung desselben nur Glück wünschen. Der Inhalt entspricht völlig dem gegenwärtigen Stande der Unterrichtstechnik, und die Einzelheiten sind klar und vollständig beschrieben. Wenn auch zunächst für den Schulunterricht bestimmt, ist das Werk sehr wohl

geeignet, auch dem Universitätslehrer ein überaus nützlicher und zuverlässiger Ratgeber zu sein, und verdient einen wichtigen Platz unter den Hilfsmitteln des chemischen Unterrichts einzunehmen. *W. O.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von J. Lorscheid. Zwölfte Auflage von H. Hovestadt. VIII u. 354 S. Freiburg i/B., Herdersche Verlagshandlung 1892. Preis ℳ 4.—.

Ein Lehrbuch üblichen Zuschnittes, welches in der Einleitung eine Menge hypothetischen und systematischen Materials bringt, bevor die einzelnen chemischen Thatsachen dem Schüler geläufig gemacht worden sind. So allgemein auch diese Praxis ist, so unzweckmässig und unwissenschaftlich muss sie genannt werden, und der Ref. wird nicht unterlassen, gegebenenfalls immer wieder diesen Missstand als solchen zu kennzeichnen und auf seine Abstellung zu dringen. Es ist doch nicht so übermässig schwer, an einem typischen Vorgang, z. B. dem in vieler Beziehung fundamentalen Verbrennungsprozess, die erforderlichen Begriffe anschaulich zu entwickeln, statt sie dem Schüler, bevor er noch irgend etwas thatsächliches weiss, sozusagen an den Kopf zu werfen. Die theoretischen und hypothetischen Verallgemeinerungen sind während der naturhistorischen Beschreibung in dem Masse zu bringen, als der Anlass oder die Notwendigkeit zu ihrer Besprechung vorliegt.

Die „spezielle Chemie" beginnt p. 12 wieder mit einem weit verbreiteten Fehler. Wer da weiss, wieviel Mühe es kostet, dem heutigen Studenten begreiflich zu machen, dass Wasser kein Elektrolyt ist, der wird den Unterricht nicht mit der falschen Behauptung anfangen, dass man Wasser durch den galvanischen Strom zerlegen kann.

Die gerügten Fehler sind keine individuellen des vorliegenden Buches, sondern leider allgemeine und fallen daher dem Buche nicht besonders zur Last. Was den weiteren Inhalt desselben anlangt, so ist das thatsächliche Material meist sachgemäss gewählt und befriedigend dargestellt. In einem Anhange von 22 Seiten wird in ganz befriedigender Weise ein Überblick über die allgemeine Chemie gegeben, wobei auch die Theorie der Lösungen und die der elektrolytischen Dissociation Erwähnung und angemessene kurze Darstellung finden. *W. O.*

Repetitorium der Chemie von Dr. C. Arnold. Vierte Auflage. XII u. 612 S. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1891. Preis ℳ 6.—.

Das Werk gehört zu den zahllosen Not- und Hilfsbüchlein, deren Zweck nicht sowohl ist, ihren Lesern ein wirkliches Vertrautwerden mit den chemischen Erscheinungen zu vermitteln, als vielmehr ihnen das Bestehen eines Examens zu erleichtern. Meist werden derartige Werke von solchen konsumiert, welche die Chemie als Nebenfach betreiben; für den, welcher eine wissenschaftliche Kenntnis der Chemie anstrebt, sind sie in der That nicht geeignet.

Über den Inhalt lässt sich naturgemäss nichts besonderes sagen, da er fast überall derselbe ist. Der Vollständigkeit wegen bemerke ich, dass wiederum (vgl. das vorige Referat) die theoretischen Kapitel den speziellen voraufgehen, und dass die spezielle Chemie mit der — „Elektrolyse des Wassers" — beginnt. Doch will ich nicht versäumen, lobend zu erwähnen, dass im vorliegenden Repetitorium in ganz sachgemässer Weise zunächst die experimentellen Thatsachen, welche der Atomtheorie zu Grunde liegen, vorgetragen werden, bevor (S. 10) diese selbst, und zwar mit Betonung ihres hypothetischen Charakters, abgehandelt wird.

Auch die physikalischen und allgemeinen Verhältnisse erfahren Berücksichtigung. Ob nach der Kenntnisnahme der Sätze auf S. 36 oben der Leser etwas von der elektrischen Dissociation wissen wird, muss aber bezweifelt werden. Auf S. 289 ist noch die falsche von Raoult selbst bereits aufgegebene 0·62-Regel mitgeteilt. *W. O.*

An introduction to Chemical Theory by A. Scott. VIII u. 266 p. London and Edinburgh, A. & Ch. Black 1891.

Der Verf. teilt in der Vorrede mit, dass er das vorliegende Buch wesentlich zu dem Zweck geschrieben hat, seinen Schülern die Erwerbung chemischer Kenntnisse durch Hervorhebung des Allgemeinen in ähnlicher Weise zu erleichtern, wie dies in der Physik durch die Beschaffenheit des Gebietes geschieht, welche einen zusammenhängenden und konsequenten Vortrag gestattet. Es ist dies ein weiteres Zeichen von der Bedeutung, welche die allgemeine Chemie mehr und mehr für den Unterricht gewinnt, und als solches mit Freuden zu begrüssen.

Der Inhalt des Buches macht bei seiner Kürze keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Er bringt die wichtigsten Kapitel der allgemeinen Chemie; zunächst die Darlegung der Begriffe Atom und Molekel, die Systematik der Elemente und Verbindungen, und sodann in fünf Kapiteln die Hauptsachen aus der Verwandtschaftslehre. Die Darstellung ist überall klar und sachgemäss, und die Auswahl des Stoffes zeugt von bemerkenswerter Selbständigkeit des Verf. und ist im allgemeinen zu billigen. Doch hat der Verf. sich von dem allgemeinen Brauch der chemischen Lehrbücher, mit der Atom- und Molekularhypothese dogmatisch vorzugehen, anstatt sie aus den zugehörigen Erfahrungsthatsachen abzuleiten, noch nicht frei gemacht. Der Ref. muss gestehen, dass er sich jedesmal von einer unbehaglichen Empfindung für die Chemie gegenüber ihren Schwesterwissenschaften berührt fühlt, wenn dem Anfänger diese junge und frische Disziplin zuerst an der Krücke einer Hypothese entgegenhinkt. Das ist sicher nicht nötig, und der Ref. hofft es noch zu erleben, dass es allgemein aufgegeben wird.

Von Interesse ist die Stellung des Verf. der Lösungs- und Dissociationstheorie gegenüber. Trotzdem er sie nicht unbedingt annimmt, steht er nicht an, ihr eine grosse Überlegenheit über die sogenannte Hydrattheorie einzuräumen. Es scheint, dass die Tage der letzteren auch in England gezählt sind, womit dort ein grosses Hindernis der wissenschaftlichen Entwickelung weggeräumt sein würde. *W. O.*

Physikalische Revue, herausgegeben von L. Graetz in München. Erster Band. Heft 1 und 2. Stuttgart, Verlag von J. Engelhorn. Preis jährlich: ℳ 32.—.

Diese neue Zeitschrift verfolgt den Zweck, dem deutschen Leserkreise die bedeutenderen Erscheinungen der fremdsprachigen physikalischen Litteratur baldmöglichst in Übersetzungen zugänglich zu machen, und soll ihren Lesern das Halten der zahlreichen und häufig heterogenes Material enthaltenden physikalischen Zeitschriften des Auslandes ersparen. Der Inhalt soll sich grundsätzlich auf reine Physik beschränken.

Die beiden vorliegenden Nummern enthalten Aufsätze von Cailletet und Colardeau, Amagat, Mascart, Poynting, Bouty, Cassie, J. J. Thomson, Blondlot, Lord Rayleigh, Moissan, Towbridge und Sabine, Rosa. Die Auswahl ist unzweifelhaft sachgemäss getroffen und zeigt sehr anschaulich, in

welchem Masse die Physik augenblicklich unter dem Zeichen der elektrischen Schwingungen steht.

Der Ref. kann nicht anders, als ein Unternehmen willkommen heissen, welches sich in seiner Tendenz, das Studium der ersten Quellen zu befördern, mehrfach mit den eigenen Bemühungen des Ref. berührt. Wenn noch Wünsche auszusprechen bleiben, so wäre es einerseits der, dass vorwiegend die schwer zugängliche Litteratur der ausländischen Akademieschriften und dergl. berücksichtigt werde. Das Philosophical Magazine und die Annales de chimie et de physique z. B. dürften wohl genügend verbreitet sein, so dass ihr Inhalt nicht als schwer zugänglich anzusehen ist, während die zahlreichen amerikanischen und italienischen Universitäts- und Akademieabhandlungen kaum in jemandes Hände gelangen.

Ein zweiter Wunsch betrifft eine praktische Kleinigkeit. Für viele Zwecke ist es nötig, die Seitenzahlen des Originals zu wissen; die Einschaltung der betreffenden Seitenzahlen in den Text, wie das gegenwärtig vielfach üblich ist, würde keine Mühe machen und den Wert der Revue erhöhen. *W. O.*

Buletinul Societatii de Sciinte Fizice din Bucuresci-Romania, Nr. 1, 2. Bukarest 1892.

Es ist als ein hocherfreuliches Zeichen des wissenschaftlichen Strebens auch unter relativ ungünstigen äusseren Verhältnissen anzusehen, dass es möglich gewesen ist, in Bukarest einen naturwissenschaftlichen Verein zu gründen, als dessen Organ die vorliegende Zeitschrift erscheint. Der Inhalt derselben ist naturgemäss ziemlich verschiedenartig, doch enthalten die vorliegenden beiden Nummern eine ganz stattliche Anzahl wissenschaftlicher, insbesondere chemischer Arbeiten, wenn auch keine, die dem Gebiet der allgemeinen Chemie besonders angehörte.

Der Text ist rumänisch, zum kleinen Teil mit parallellaufender französischer Übersetzung. Wenn auch, wie ein Versuch lehrt, dem mit romanischen und slavischen Sprachen Bekannten das Verständnis des rumänischen Textes keine besonderen Schwierigkeiten bietet, so darf doch angenommen werden, dass der wesentliche Zweck des „Buletinul“ ist, Interesse an wissenschaftlicher Arbeit unter den rumänisch Lesenden zu erwecken und zu erhalten, und dass zum Behufe der Mitteilung wissenschaftlicher Ergebnisse an die Gelehrtenwelt nach wie vor von unseren rumänischen Fachgenossen die Sprache und die wissenschaftlichen Organe eines der älteren Kulturvölker benutzt werden sollen. *W. O.*

Leçons de chimie à l'usage des élèves des mathematiques speciales par H. Gautier et G. Charpy. VII, 468 pp. **Paris, Gauthier-Villars et fils.** 1892.

Die Verfasser haben sich, wie sie in der Vorrede mitteilen, die Aufgabe gestellt, die Chemie nicht als eine blosse Sammlung von Thatsachen, sondern als eine Wissenschaft, einen logisch zusammenhängenden Organismus vorzutragen. Demgemäss nähert sich das vorliegende Buch, welches neben einer allgemeinen Einleitung die Besprechung des ersten Teils der anorganischen Chemie, der Metalloide, bringt, in der That weit mehr, als die üblichen Lehr- und Hilfsbücher der Chemie, der Gestalt, welche dem Ref. als ideales Lehrbuch der Chemie vorschwebt, und verdient, als ein glücklicher Fortschritt auf dem Wege zum Ideal, aufrichtiges Lob.

In den einleitenden Worten werden die Begriffe Materie und Energie als von gleicher Ordnung hervorgehoben. Es folgen darauf Paragraphen über den amorphen und krystallinischen Zustand, exo- und endothermische Reaktionen, Verbindungsgewichte, Nomenklatur, chemisches Gleichgewicht, Lösungen, thermochemische Beziehungen und die gebräuchlichen Apparate, wie man sieht, ein ziemlich buntes Allerlei von Dingen, deren Kenntnis den Verf. vor dem Übergang auf die Beschreibung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen wünschenswert erscheint. Es ist entschieden ein Mangel des Buches (den es übrigens mit so ziemlich allen Lehrbüchern der Chemie teilt), dass die allgemeinen Dinge zur Sprache gebracht werden, bevor der Leser irgend eine chemische Einzelheit kennen gelernt hat.

Die Darstellung in den für die Leser der Ztschr. interessanten Kapiteln über chemisches Gleichgewicht, Lösungen etc. ist bei aller Kürze klar und gut geschrieben. Von den Forschern, welche sich an der Lösung der Probleme beteiligt haben, sind ganz vorwiegend die Landsleute der Verf. erwähnt worden, eine Eigentümlichkeit, die doch endlich aus den der allgemeinen Wissenschaft gewidmeten Werken verschwinden sollte. *W. O.*

Handbuch der Photographie für Amateure und Touristen von G. Pizzighelli. Bd. II. Die photographischen Prozesse. X. u. 518 S. Halle a/S. W. Knapp. 1892. ℳ 8.—.

Das Lob, welches dem ersten Bande dieses Handbuches erteilt werden konnte, kommt dem vorliegenden zweiten in noch höherem Masse zu. Der Experimentator, welcher sich der photographischen Methoden zu bedienen beabsichtigt, findet in diesem Buche einen unbedingt zuverlässigen Führer, wie der Ref. sich durch verschiedene Proben zu überzeugen Gelegenheit gehabt hat. *W. O.*

Photographische Rundschau, red. von Ch. Skolik. 5. Jahrg., H. 1. Halle a/S., W. Knapp. Preis jährl. ℳ 12.—.

Im Gegensatze zu dem mehr wissenschaftlichen Charakter der „Photographischen Correspondenz" setzt sich diese Zeitschrift die Pflege der künstlerischen Seite der Photographie zur Aufgabe und tritt dadurch im wesentlichen aus dem Interessengebiet der Leser dieser Ztschr. heraus. Lobend zu erwähnen ist die Selbstverleugnung, mit welcher der Herausgeber gestattet, dass im vorliegenden Hefte durch den Abdruck einer schwungvollen Kritik eines von ihm und L. David herausgegebenen Buches im Interesse der Leser seiner Bescheidenheit zu nahe getreten wird. *W. O.*

Berichtigungen.

In dem Aufsatze F. Schütt, Über die Bestimmung der Molekularrefraktion etc. II (Bd. IX. Heft 3) sind folgende Änderungen vorzunehmen:

Seite 362, Zeile 4 v. o. lies $\frac{1}{1-ab}$ statt $\frac{1}{1-a}$.

„ 369, „ 13 „ „ „ Seite 368 statt Seite 349.

„ 370, „ 3 „ „ „ $n_1 - N_1$ statt $n_1 - N$.

„ 370, „ 5 „ „ „ $n_2 - N_2$ statt $n_2 - N$.

Ferner ist S. 240, Z. 21 zu lesen: Herr Professor Dr. A. Hantzsch in Zürich.

Über die Zähigkeit der Flüssigkeiten und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution.

Von

A. Handl und **R. Přibram.**

Die Frage nach den Beziehungen zwischen der Zähigkeit flüssiger Kohlenstoffverbindungen und der chemischen Konstitution derselben, mit welcher wir uns vor einiger Zeit beschäftigt haben[1]), ist neuerdings von Herrn R. Gartenmeister[2]) zum Gegenstande einer umfangreichen Untersuchung gemacht worden, deren Studium uns zu einigen Bemerkungen veranlasst, welche sich teils auf die Methode der Durchführung derartiger Untersuchungen überhaupt, teils auf die aus den erwähnten Beobachtungen gezogenen Schlüsse erstrecken.

I.

Herr Gartenmeister bespricht das von uns und andern eingeschlagene Verfahren, die Beobachtungen auf die Ausmittlung der relativen (spezifischen) Zähigkeit zu beschränken und sagt darüber (S. 533): „Abgesehen davon, dass es nicht als rationell erscheinen kann, ein bereits gegebenes absolutes Mass durch ein relatives zu ersetzen, ist ein solches Verfahren auch geeignet Fehlerquellen zu verdecken und uns im unklaren zu lassen über die Fehlergrenzen.“

Diesem Ausspruche gegenüber können wir uns zunächst auf das Urteil Ostwald's berufen, welcher darüber folgende Bemerkung macht[3]): „Letzteres Verfahren (die Ausmittlung der spezifischen Zähigkeit) ist unter allen Umständen vorzuziehen, da die Ermittlung der Dimensionen des Apparates meist erhebliche Schwierigkeiten macht und viel geringere Genauigkeit gewährt, als die Bestimmung der Ausflusszeit.“

Diesen Ausspruch möchten wir durch folgende Bemerkungen ergänzen: Es ist klar, dass die Kenntnis der spezifischen Zähigkeit jeder-

[1]) Sitzungsbericht der k. Akademie der Wissensch. Wien, II. Abtlg. **Bd. 74,** p. 113, **80,** p. 17 und **84,** p. 717.

[2]) Diese Zeitschrift **6,** 1890, p. 524.

[3]) Ostwald, Lehrbuch d. allgem. Chemie. Bd. I. 2. Aufl. 1891, p. 550.

zeit ermöglicht, auch den absoluten Wert derselben durch einfache Multiplikation mit einem konstanten Faktor zu ermitteln. G. hat die diesbezügliche Formel dafür p. 536 seiner Abhandlung selbst angegeben und dieselbe auch p. 539 angewendet, was insofern überflüssig war, als sich die Proportionalitätsbeziehungen bei den einen, wie bei den anderen Werten in ganz gleicher Weise herausstellen müssen. An den von ihm ausgesprochenen Grundsatz, ein bereits gegebenes absolutes Mass nicht durch ein relatives zu ersetzen, hat er sich selbst nicht gehalten.

Wir müssen überhaupt gestehen, dass uns nicht recht klar ist, auf welche Weise er die von ihm angegebenen Zahlenwerte aus den vorangestellten Formeln abgeleitet hat — diese Zahlenwerte stimmen nicht mit den Formeln, man mag Millimeter oder Centimeter als Längeneinheit wählen, und weichen auch von jenen Werten ab, welche man bei Anwendung des absoluten $[CGS]$-Systems finden müsste.

Gartenmeisters Ausspruch, dass die Ausmittlung der spezifischen Zähigkeit geeignet sei, Fehlerquellen zu verdecken und über die Fehlergrenzen im unklaren zu lassen, erscheint uns keineswegs gerechtfertigt. Was die Fehlerquellen anbelangt, bietet G.'s Abhandlung selbst einen Beweis für die Unrichtigkeit seiner Behauptung. Auf S. 528 findet er die Zähigkeit des Wassers (bei 20°) in seiner Pipette 3 als 0·1038 statt 0·1029 und bemerkt: „Trotz wiederholter Auswertung der Pipette 3 vermochte ich die Ursache der erheblichen Abweichung nicht zu ermitteln.“ Er hat also wohl Kenntnis davon erhalten, dass bei der Bestimmung der Konstanten dieser Pipette ein Fehler vorgekommen, konnte aber diesen Fehler nicht ermitteln und nicht verbessern.

Nach der Methode der Bestimmung der spezifischen Zähigkeit wäre ein solcher Fehler von vornherein ausgeschlossen. Wenn auch Gartenmeister mit Pipette 3 nur die Untersuchung von vier Substanzen vorgenommen hat, so müssen wenigstens diese vier Zahlen als verdächtig bezeichnet werden; die betreffenden Stoffe hätten notwendig nochmals in einem andern Apparate untersucht werden müssen, denn die Fehler, welche ihnen infolge der von G. konstatierten Ungenauigkeit seiner Formel für Pipette 3 anhaften, sind mindestens ebenso gross, als die, welche er durch Anwendung der Korrektionsformel zu vermeiden suchte. Die Fehlerquellen bei Messungen der Zähigkeit liegen nicht ausschliesslich in der Bestimmung der Konstanten des Apparates, sondern ganz wesentlich in der Reinheit der untersuchten Stoffe, welche die Zähigkeit meist erheblich beeinflusst, ferner in der Schwierigkeit der genauen Einhaltung einer konstanten Temperatur. In letzterer Beziehung sei erwähnt, dass ein Schwanken der Temperatur um 0·1° C unter oder über

20° die Zähigkeit des Wassers schon auf 0·1032 oder 0·1026 (nach G.'s Berechnungsweise) verändert und bei vielen anderen Stoffen einen noch grösseren Ausschlag giebt. Endlich ist nicht zu übersehen, dass bei G.'s Berechnungsweise auch die Dichte der untersuchten Flüssigkeit in der Formel vorkommt, somit jeder Fehler in der Dichtenbestimmung (und diese Fehler sind in der Regel viel grösser, als man zuzugeben geneigt ist) sich auf den Wert der Zähigkeit fortpflanzt.

In Erwägung dieser Verhältnisse scheint die von G. angestrebte Verbesserung der berechneten Zähigkeitswerte durch die Anwendung der Formel von Finkener von vornherein nicht sehr erheblich. G. sagt selbst (S. 525), er habe die Dimensionen der Viskosimeter stets derart gewählt, dass die Korrektur höchstens einige Prozente des ganzen Wertes betrug. So viel aber können die vorhin bezeichneten, nicht kontrollierbaren Fehlerquellen sehr leicht auch ausmachen.

Der Vollständigkeit wegen haben wir noch aus einigen Angaben Gartenmeisters selbst ausgerechnet, welchen Einfluss die Korrektur auf seine Ergebnisse geübt hat. In der folgenden Tabelle haben wir für einige Alkohole und Säuren den von Gartenmeister S. 529, Tab. 2 und 3 angegebenen Werten von z, $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ diejenigen Werte derselben Grössen gegenübergestellt, welche man erhält, wenn man die von G. angebrachte Korrektur, d. h. das zweite Glied der Formel von Finkener, weglässt.

Die ersteren sind mit G, die letzteren mit U (unkorrigiert) bezeichnet:

	z		$\frac{z}{m}$		$\frac{z}{m_2}$	
	G.	*U.*	*G.*	*U.*	*G.*	*U.*
Methylalkohol	0·0623	0·0629	19·5	19·7	61	61
Äthyl „	0·1225	0·1228	26·7[2]	26·7	58	58
Propyl „	0·2273	0·2275	37·9	37·9	63	63
Heptyl „	0·715	0·7154	61·6	61·7	53	53
Oktyl „	0·912[1]	0·9104	70·2	70·0	54	54
Isopropyl „	0·2479	0·2479	41·3	41·3	69	69
Isobutyl „	0·4112	0·4113	55·6	55·6	75	75
Propylenglykol	4·566	4·566	601	601	791	791
Benzylalkohol	0·569	0·5694	52·7	52·7	49	49
Metakresol	1·878	1·8781	174	174	161	161
Ameisensäure	0·1839	0·1843	40·0	40·1	87	87
Essigsäure	0·1256	0·1260	20·9	21·0	34·8	35·0
Propionsäure aus Propylalkohol	0·1128	0·1132	15·2	15·3	20·5	20·7
Propionsäure aus Cyanäthyl	0·1125	0·1129	15·2	15·25	20·5	20·6

[1]) Scheint Druckfehler zu sein; die Rechnung giebt 0·91035.

[2]) Richtiger 26·63.

Wie man aus dieser Zusammenstellung ersieht, verschwinden die bei einigen Stoffen auftretenden Unterschiede zwischen der korrigierten und unkorrigierten Zähigkeit vollständig, wenn man die Quotienten $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ bildet. Nun sind es aber die letztgenannten Quotienten, welche G. seinen Betrachtungen zu Grunde legt und im Verlaufe seiner Abhandlung geradezu als „Zähigkeit“ bezeichnet. G. hat sich also mit den Berechnungen nach der Korrektionsformel von Finkener ganz vergebliche Mühe gegeben; auf den Wert seiner Schlussfolgerungen hat diese Formel keinen Einfluss geübt.

G. berechnet aus den von Graham für seine Apparate angegebenen Dimensionen die Zähigkeit des Wassers und zeigt, dass die so gefundenen Werte von der richtigen Zahl abweichen. Es könnte dies den Anschein erwecken (und G. behauptet es), als würde die von Graham u. A. befolgte Methode der Bestimmung der spezifischen Zähigkeit überhaupt zu ungenauen Resultaten führen.

Ein solcher Schluss ist aber durchaus nicht gerechtfertigt, denn aus jener Abweichung folgt nur, dass Graham die Dimensionen seiner Apparate nicht mit solcher Genauigkeit ermittelt hat, wie es zur Berechnung des absoluten Wertes der Zähigkeit erforderlich ist (was er auch gar nicht beabsichtigte).

Gartenmeister hebt die Differenzen hervor, welche sich zwischen seinen eigenen und den Graham'schen Beobachtungen an Essigsäure und Aceton ergeben. Vergleicht man jedoch die beiderseitigen Angaben für Alkohol, was Gartenmeister unterlassen hat, so findet man das Verhältnis der Zähigkeit des Alkohol zu der Zähigkeit des Wassers bei der gleichen Temperatur nach Graham $\frac{562}{470} = 1{\cdot}196$, nach Gartenmeister $\frac{1225}{1029} = 1{\cdot}190$, also einen Unterschied von nur $0{\cdot}6\,\%$. Wenn dieser Unterschied nach Gartenmeisters Behauptung bei der Essigsäure auf $6\,\%$ ansteigt, so ist nicht zu übersehen, dass Graham nach seiner Angabe[1]) eine Essigsäure mit $0{\cdot}8\,\%$ Wassergehalt untersucht hat, während Gartenmeisters Präparat wohl vollständiger von Wasser befreit gewesen sein dürfte, was in einer entsprechenden Verminderung der Zähigkeit seinen Ausdruck findet. Damit ist die Abweichung in den beiderseitigen Zahlenwerten aufgeklärt. Was das Aceton betrifft, so ist es fraglich, ob Graham im Jahre 1861 diese Substanz bereits in eben solcher Reinheit zur Verfügung hatte, als Gartenmeister im Jahre 1890, so dass die Verschiedenheit der beobachteten

[1]) Annalen d. Chem. und Pharm. Bd. **123**, S. 98.

Zähigkeiten bei dieser Substanz mindestens keinen Beweis für die Unzulänglichkeit der Graham'schen Methode bilden kann.

Übrigens muss noch nebenbei bemerkt werden, dass Gartenmeister bei dieser Gelegenheit den Ausdruck spezifische Zähigkeit nicht in dem Sinne gebraucht, wie wir denselben definiert haben. G. bezeichnet nämlich S. 534 das Verhältnis zwischen der Zähigkeit eines Stoffes und der des Wassers von gleicher Temperatur als die spezifische Zähigkeit des ersteren, während nach der von uns eingeführten Bezeichnungsweise darunter das prozentische Verhältnis der Zähigkeit des betreffenden Stoffes zur Zähigkeit des Wassers bei 0° zu verstehen ist. Demgemäss wäre beispielsweise die spezifische Zähigkeit der Essigsäure nach Gartenmeisters Messungen 69·2 und nicht, wie er schreibt, 1·22.

Wir dürfen uns wohl die Bemerkung erlauben, dass es nicht gut ist, wenn durch derartige Änderung der Deutung eines einmal eingeführten Begriffes Verwirrung in der Litteratur hervorgerufen wird.

S. 535 seiner Abhandlung bezeichnet es G. als ein Bedenken gegen unsere Beobachtungsmethode, dass wir denjenigen Druck ausser acht gelassen hätten, welcher von der in dem *U*-förmigen Rohre auf- und absteigenden Flüssigkeit ausgeübt wird. In dieser Beziehung müssen wir auf dasjenige verweisen, was wir in unserer II. Abhandlung[1]) gesagt haben. Es heisst nämlich dort:

„Wir haben uns überzeugt, dass dadurch die Beobachtungsergebnisse in keinerlei Weise beeinflusst werden. Theoretisch genommen, wäre das arithmetische Mittel aus den Durchgangszeiten nach entgegengesetzten Richtungen stets der wahre, von dem Einfluss jener Höhenunterschiede befreite Wert der dem Wasserdrucke entsprechenden Durchflusszeit; in Wirklichkeit ist aber der Einfluss jener kleinen Höhenänderungen stets so gering, dass er unter den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern bleibt, und dass die Durchflusszeiten nach beiden Richtungen meist genau übereinstimmend gefunden wurden.“

Wir haben also die von G. gewünschte „einfache mathematische Betrachtung“ allerdings vorgenommen, haben uns aber nicht damit begnügt, die möglichen Abweichungen zu berechnen und vor den berechneten 8% zu erschrecken, sondern haben das Mittel zur Unschädlichmachung dieser Abweichungen angewendet (gefunden hat es schon Rellstab) und getreulich darüber berichtet.

Übrigens arbeitet Gartenmeister auch mit veränderlichem Drucke. In seiner Pipette 1 z. B. vermindert sich die Höhe der drückenden

---

[1]) Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. Wien **80**, S. 18.

Flüssigkeitssäule während einer Beobachtung von 371·8 auf 337·0 mm, also um 9·4 %, ohne dass er daran einen Anstoss genommen hätte. Wir dürfen es gerade als einen Vorzug unserer Methode bezeichnen, dass dieselbe eine öftere Wiederholung der Beobachtung mit derselben Materialmenge gestattet, ohne erst eine besondere Neubeschickung des Apparates nötig zu machen, bei welcher eine Änderung der Substanz, z. B. durch Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft, sehr leicht eintreten kann. (Man vgl. in dieser Beziehung unsere Bemerkungen S. 746 unserer III. Abhandlung[1]).)

II.

Wir gehen nunmehr zu der Besprechung einiger Einwendungen über, welche Gartenmeister gegen die von uns ausgesprochenen Sätze erhebt. Auf S. 538 seiner Abhandlung bemerkt er: „So sind die Reihen

a) Chlorpropyl, Bromäthyl, Brompropyl, Jodäthyl, Jodpropyl
b) Chlorisobutyl, Chlorisoamyl, Bromisobutyl, Jodisobutyl, Jodisoamyl

einer Diskussion unterzogen worden. Hierbei glaubten die Verfasser aus dem zufälligen Zusammentreffen der in das Koordinatensystem eingetragenen Werte für z_{50^0} der unter a) genannten Substanzen das Gesetz aussprechen zu dürfen: Innerhalb dieser Reihe von Substanzen ist die Zunahme der Zähigkeit proportional der Zunahme des Molekulargewichtes, die letztere mag durch Hinzutreten von CH_2 oder durch Austausch von Cl, Br, J bedingt sein. Dieser Regel widerspricht schon die Konstruktion der Kurven für z_{10^0}, z_{30^0} und z_{50^0} der unter b) genannten Substanzen. Die Kurven sind um so flacher, je geringer mit steigender Temperatur die Zähigkeit wird, jedoch ist auch die Kurve für 50° noch weit von der Geraden entfernt.“

Alle diese Einwendungen hätte G. nicht vorbringen können, wenn er unseren Satz vollständig citiert und die demselben nachfolgenden Bemerkungen berücksichtigt hätte, denn wir sagen S. 52 unserer II. Abhandlung[2]) ausdrücklich: „Innerhalb dieser Reihe (nämlich der von G. mit a) bezeichneten) ist die Zunahme der Zähigkeit bei 50° der Zunahme des Molekulargewichtes proportional,“ und erörtern dann auf der ganzen nächstfolgenden Seite, dass diese für 50° nachgewiesene und unwiderlegliche Thatsache weder bei niedrigeren Temperaturen, noch bei der Reihe b) zutrifft.

Gerade das, was wir unserem Satze als Erläuterung beigefügt haben, bringt G. mit anderen Worten als Einwendung gegen einen Satz vor, den er uns irrtümlicherweise zuschreibt.

---

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, **84**.
[2]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, **80**.

Erst in unserer III. Abhandlung[1]) S. 783 haben wir die Reihe b) erweitert und dann, wieder mit der Beschränkung auf die Temperatur 50° und auf diese Reihe den Satz ausgesprochen: „Die spezifische Zähigkeit (bei 50°) der Chloride und Jodide des Isopropyls, Butyls und Amyls nimmt genau proportional dem Molekulargewichte zu.“ Auch den in unserer III. Abhandlung dann folgenden Satz: „In homologen Reihen ist im allgemeinen die Zunahme der Zähigkeit der Zunahme des Molekulargewichtes proportional“ citiert G. unvollständig, indem er den unmittelbar folgenden Satz weglässt, auf welchen wir gerade den Nachdruck legten: „Der Zuwachskoëffizient ist aber von dem Baue der Moleküle abhängig und nur dann konstant, wenn die Glieder der homologen Reihe, als binäre Verbindungen betrachtet, ein konstantes und nur ein veränderliches Glied enthalten.“

Was nun die von G. über dieselben Stoffe ausgesprochenen neuen Sätze S. 540 seiner Abhandlung betrifft, so ist der erste derselben: „Innerhalb der bei der Beobachtung innegehaltenen Temperaturgrenzen ist die Zähigkeit solcher Verbindungen, in welchen *Cl*, *Br*, *J* gegeneinander ausgetauscht sind, proportional dem Molekulargewichte“ nach zwei Seiten hin eine Erweiterung, aber nicht eine Widerlegung unserer Regel. Wenn nämlich die Zähigkeiten den Molekulargewichten proportional sind, wie G. sagt, so sind auch die Zuwüchse dieser Grössen einander proportional, wie wir gesagt haben; ferner erklärt G. diese Proportionalität für alle Temperaturen gültig, während sie uns nur für 50° aufgefallen ist. G.'s zweiter Satz: „In homologen Reihen ist die Zähigkeit proportional dem Quadrat des Molekulargewichtes“ scheint allerdings durch die von G. auf S. 539 berechneten Werte von $\frac{z}{m^2}$ erwiesen zu sein; eine einfache mathematische Betrachtung zeigt aber, dass er neben dem ersten Satze überhaupt nicht bestehen kann.

Es seien nämlich z_1, z_2, z_3, z_4 die Zähigkeiten, m_1, m_2, m_3, m_4 die Molekulargewichte von vier Stoffen, welche in dem Verhältnisse stehen, dass $m_2 - m_1 = m_4 - m_3 = a$ und $m_3 - m_1 = m_4 - m_2 = b$ sei. Also z. B. 1. Butylchlorid, 2. Butyljodid, 3. Amylchlorid, 4. Amyljodid.

Man wird notwendigerweise für das Verhältnis $z_4 : z_1$ den gleichen Wert finden müssen, ob man es auf dem Wege $\frac{z_4}{z_3} \cdot \frac{z_3}{z_1}$ oder auf dem anderen: $\frac{z_4}{z_2} \cdot \frac{z_2}{z_1}$ berechnet.

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, 84.

Nach G.'s erstem Gesetze ist $\frac{z_2}{z_1} = \frac{m_2}{m_1}$ und $\frac{z_4}{z_3} = \frac{m_4}{m_3}$,

nach G.'s zweitem Gesetze ist $\frac{z_3}{z_1} = \frac{m_3^2}{m_1^2}$ und $\frac{z_4}{z_2} = \frac{m_4^2}{m_2^2}$,

also $\frac{z_4}{z_1} = \frac{m_4}{m_3} \cdot \frac{m_3^2}{m_1^2} = \frac{m_4^2}{m_2^2} \cdot \frac{m_2}{m_1}$, d. h. $\frac{m_3}{m_1} = \frac{m_4}{m_2}$,

oder $m_3 \cdot m_2 = m_4 \cdot m_1$.

Nun ist $m_2 = m_1 + a$

$m_3 = m_1 + b$

$m_4 = m_1 + a + b$

also soll $(m_1 + a)(m_1 + b) = m_1(m_1 + a + b)$ sein, oder $ab = 0$.

Da dies der Voraussetzung widerspricht, können die beiden von G. aufgestellten Gesetze unmöglich beide zugleich richtig sein, es muss vielmehr die Übereinstimmung der Zahlenwerte in den wenigen vorliegenden Beispielen als eine rein zufällige aufgefasst werden, und dieselbe zeigt, wie sehr wir Recht hatten, als wir auf S. 122 unserer I. Abhandlung[1]) sagten: „Wenn es auch nicht leicht einem ernsthaften Beobachter in den Sinn kommen würde, aus einzelnen Thatsachen allgemeine Gesetze ableiten zu wollen, so muss doch darauf hingewiesen werden, dass, wie unsere Beobachtungen ergeben, man bezüglich der Zähigkeit die etwa wahrgenommenen regelmässigen Beziehungen auch nicht einen Schritt über die Beobachtungsgrenzen hinaus als richtig bleibend annehmen darf.“

Es lässt sich übrigens leicht nachweisen, wieso die Unterschiede zwischen den Werten der Zähigkeit verschiedener Stoffe beim Übergange von z zu den Quotienten $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ nach und nach kleiner werden müssen, und zwar aus rein arithmetischen Gründen ohne jeden physikalischen Hintergrund.

Da nämlich in homologen Reihen im allgemeinen dem grösseren Molekulargewichte die grössere Zähigkeit entspricht, so wird bei der Bildung der Quotienten $\frac{z}{m}$ und $\frac{z}{m^2}$ stets die grössere Zahl verhältnismässig stärker verkleinert, als die kleinere, wodurch sich die Werte der Differenzen vermindern müssen, ja sogar ihren Sinn ändern können, wie sich an mehreren Beispielen aus der Alkoholreihe ergiebt. So haben z. B. Methyl- und Äthylalkohol nach Gartenmeister die Zähigkeit $z_1 = 0{\cdot}0623$, $z_2 = 0{\cdot}1225$

[1]) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien, 78.

$$z_2 - z_1 = 0{\cdot}0602 = 96{\cdot}6\,\%\ \text{von}\ z_1.$$

Die Quotienten $\frac{z_1}{m_1} = 19{\cdot}5$ und $\frac{z_2}{m_2} = 26{\cdot}7$ unterscheiden sich nur noch um 7·2, d. i. um 38% des kleineren Wertes und für $\frac{z_1}{m_1^2} = 61$ und $\frac{z_2}{m_2^2} = 58$ hat sich der Sinn der Differenz bereits umgekehrt. Die Differenz beträgt jetzt — 3 oder — 5% des Wertes für Methylalkohol. Indem Gartenmeister im weiteren Verlaufe seiner Erörterungen überhaupt nicht mehr von den z, sondern stets von den $\frac{z}{m^2}$ spricht, und diese schlechtweg als „Zähigkeit" bezeichnet, was übrigens ebenso unzulässig ist, als die früher S. 533 erwähnte willkürliche Änderung des Begriffes der spezifischen Zähigkeit, hält er sich also schon an Zahlen, deren charakteristische Unterschiede durch künstliche, theoretisch nicht gerechtfertigte Behandlung verwischt sind, und wenn er dabei auch noch, wie auf S. 542, in die Lage kommt, Abweichungen bis zu 62% von seinem Proportionalitätsgesetze zugestehen zu müssen, so hätte wohl schon dies ein Grund sein müssen, die Stichhaltigkeit desselben anzuzweifeln.

Wenn Gartenmeister (S. 545) die von uns aufgestellten Sätze über die Zähigkeit isomerer Ester schlechtweg als unrichtig bezeichnet, so geht er damit zu weit. Durch die Vermehrung des Beobachtungsmateriales hat sich allerdings ergeben, dass die Methylester durchwegs grössere Zähigkeit haben als die ihnen isomeren Äthylester; die andere Regel jedoch, dass in allen Fällen die Ameisensäure-Ester die grösste Zähigkeit besitzen, ist ja mit unserem Satze identisch, denn offenbar muss von mehreren isomeren Estern der Ameisensäure-Ester das in der homologen Reihe am höchsten stehende Alkoholradikal enthalten. Vergleichen wir Gartenmeisters Zahlen mit unserem diesbezüglichen Gesetze, so finden wir nur drei Abweichungen, nämlich:

Essigsaures Isopropyl < Propionsaures Äthyl.
n-Buttersaures Propyl } < Valeriansaures Äthyl.
iso- " " }
Methyläthylessigs. Propyl < Methylpropylessigs. Äthyl.

Betrachten wir diese Ausnahmen etwas näher, so ergiebt sich folgendes: Rechnet man G.'s Zahlen auf spezifische Zähigkeit um, und vergleicht sie mit den von uns gefundenen Werten, so hat man:

	G.	Wir
für Essigsaures Isopropyl	29·5	32
„ Essigsaures Normalpropyl	33·5	33
„ Propionsaures Äthyl	30·2	32

G.'s Zahlen für essigsaures Normalpropyl bestätigen unsere Regel noch besser, als unsere eigenen Zahlen; für essigsaures Isopropyl kann man höchstens auf Gleichheit der spezifischen Zähigkeit mit propions. Äthyl schliessen, also stimmt genau, was wir sagten (III. Abhandlung S. 772)[1]): „In jenen Fällen, wo ein Unterschied mit Sicherheit nachgewiesen ist, besitzt von zwei isomeren Estern jener die grössere Zähigkeit, welcher das in der homologen Reihe höher stehende Alkoholradikal enthält."

Man darf nämlich nicht vergessen, dass wir von dem Guerout'schen Satze ausgegangen sind, „isomere Ester haben gleiche Zähigkeit", und dass es sich bei Aufstellung unseres Satzes darum handelte, in den verhältnismässig geringen Abweichungen von dem Guerout'schen Satze eine Regelmässigkeit nachzuweisen. Wenn man das im Auge behält, wird man Zahlenwerte wie 29·5 und 30·2 wohl als der Guerout'schen Regel entsprechend anerkennen müssen.

Die zweite Gruppe stellt sich folgendermassen:

Valeriansaures Äthyl	findet G.	47·2	wir	43·4	bei	20°.
Normalbuttersaures Propyl	„ „	46·7	„	49	„	„
Isobuttersaures Propyl	„ „	41·6	„	45·5	„	„

Hier weichen Gartenmeisters Zahlen von den unsrigen in dem Sinne ab, dass er für valeriansaures Äthyl eine Differenz + 3·8, für isobuttersaures Propyl — 3·9 findet. Da wir unsere Präparate selbst dargestellt und untersucht haben, so liegt für uns keine Veranlassung vor, G.'s Präparate für reiner und seine Zahlen für zuverlässiger zu halten, als die unsrigen. Wir haben also vollen Grund unsere Zahlen und die daraus gezogenen Schlüsse aufrecht zu erhalten. Aber selbst aus G.'s Zahlen würde sich für das valeriansaure Äthyl und das normalbuttersaure Propyl nur die Richtigkeit der Guerout'schen Regel ergeben.

Nur für den letzten der oben angeführten drei Fälle können wir keine Aufklärung geben. Für methylpropylessigs. Äthyl ergiebt sich dem methyläthylessigs. Propyl gegenüber ein etwas höherer Wert. Die Differenz beträgt jedoch nicht ganz 4%, ist also gering, und insolange nicht dem reichen, durch G.'s Beobachtungen noch erheblich vermehrten Material, das für unsere Regel spricht, noch andere unzweifelhafte Aus-

[1]) Sitzungsber. 84.

nahmen gegenübergestellt werden können, haben wir keinen Grund an der Richtigkeit unserer Regel zu zweifeln.

Wenn wir auch genötigt waren, einige Bemerkungen Gartenmeisters über unsere diesen Gegenstand betreffenden Arbeiten zurückzuweisen, so wollen wir doch gerne anerkennen, dass seine Beobachtungen eine wertvolle Ergänzung des vorliegenden Materiales bieten; es ist nur zu bedauern, dass er sich dabei auf Messungen bei einer einzigen Temperatur beschränkt hat und noch dazu bei einer so niedrigen, dass im Hinblick auf die Erfahrungen, die bezüglich des Einflusses der Temperatur auf die Zähigkeit bereits vorliegen, von vorneherein das Auffinden einfacher Gesetzmässigkeiten nicht zu erwarten war.

Czernowitz, im März 1892.

Chemische Fernewirkung.

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften 1891, S. 239.) Sitzung vom 11. Mai 1891.

Amalgamiertes Zink wird, wie bekannt, von verdünnten Säuren nicht angegriffen; wird es dagegen mit einem Platindraht umwickelt, so erfolgt in der Säure alsbald Auflösung unter Wasserstoffentwicklung. In den Lösungen von Neutralsalzen, z. B. Kaliumsulfat, wird auch mit Platin armiertes Zink nicht aufgelöst; setzt man einige Tropfen Säure, z. B. Schwefelsäure, zu der Flüssigkeit, so erfolgt wieder Lösung.

Damit das Platin seine Wirkung übt, braucht es nur an einem Punkt mit dem Zink in Berührung zu stehen. Bildet man aus Zink und Platin einen Bügel, dessen beide Arme in einiger Entfernung voneinander sind, und senkt diese in eine Kaliumsulfatlösung so ein, dass die Flüssigkeitsanteile, welche die beiden Arme umgeben, durch eine Scheidewand von porösem Material, wie Thon oder Pergamentpapier, getrennt sind, so kann man die Frage entscheiden, welches der beiden Metalle, Zink oder Platin, mit der Säure in Berührung kommen muss, damit die Lösung erfolgt.

Die Frage scheint auf den ersten Augenblick absurd; denn da das Zink sich lösen soll, so scheint es selbstverständlich, dass die Säure zum Zink gehört. Macht man aber den Versuch, so ergiebt sich gerade das Umgekehrte: das Zink löst sich nicht (bis auf die Spuren, die auch ohnedies in Lösung gehen würden), wenn man die Kaliumsulfatlösung in seiner Umgebung ansäuert, es löst sich dagegen alsbald unter reichlicher Wasserstoffentwicklung, wenn man die Flüssigkeit am Platin sauer macht. Der Wasserstoff erscheint, wie immer, wenn Zink mit Platin in Berührung ist, an letzterem Metall. Um das Zink unter den beschriebenen Bedingungen in Lösung zu bringen, muss man somit das Lösungsmittel nicht auf das zu lösende Metall, sondern auf das mit dem Zink verbundene Platin einwirken lassen.

Ebenso wie in Kaliumsulfatlösung verhält sich das Zink in Kochsalzlösung; das gleiche Verhalten wie Zink zeigt Kadmium. Zinn löst

sich ziemlich leicht in Kochsalzlösung, wenn man es mit Platin verbindet und die Flüssigkeit an letzterem mit Salzsäure ansäuert. In Kaliumsulfatlösung löst sich aber das mit Platin armierte Zinn auch unter Zuhilfenahme von Schwefelsäure nur sehr langsam, ebenso wie dies Metall auch für sich von verdünnter Schwefelsäure nur in geringem Grade angegriffen wird. Aluminium verhält sich ähnlich wie Zinn, doch sind die Versuche mit demselben nicht so schlagend, weil es schon mit neutraler Kochsalzlösung an seiner eigenen Oberfläche Wasserstoffblasen entwickelt (was vermutlich auf den Gehalt des Metalls an Kohle zurückzuführen ist); doch ist immerhin die Auflösung eine sehr viel schnellere, wenn die Kochsalzlösung am Platin angesäuert wird. In Kaliumsulfat erfolgt auch beim Ansäuern am Platin fast gar keine Lösung, wie denn auch verdünnte Schwefelsäure auf Aluminium kaum einwirkt.

Die beschriebenen Erscheinungen stimmen darin überein, dass die fraglichen Metalle, wenn sie in Berührung mit Platin in neutrale Salzlösungen gebracht werden, sich auflösen, wenn man die üblichen Auflösungsmittel dieser Metalle auf das Platin einwirken lässt. Man kann sich fragen, ob die Metalle, welche sich nicht unter Wasserstoffentwicklung, sondern nur unter Mitanwendung von Oxydationsmitteln in den Säuren lösen, nach dem gleichen Grundsatz in Lösung gebracht werden. Der Versuch beantwortet diese Frage bejahend: auch die widerstandsfähigeren Metalle lassen sich, mit Platin in Verbindung gesetzt, in Flüssigkeiten, die sie sonst nie angreifen, auflösen, wenn man ihre spezifischen Auflösungsmittel auf das Platin einwirken lässt.

So findet man z. B. nach wenigen Minuten reichliche Mengen Silber in verdünnter Schwefelsäure gelöst, wenn man dieses Metall mit einem Platindraht verbindet und in der Nähe des letzteren einige Tropfen Chromsäurelösung (resp. Kaliumbichromat) der Schwefelsäure zusetzt. Man kann dabei jede Vorsicht anwenden, um das Silber gegen die Berührung mit dem Chromat zu schützen, und findet doch die Wirkung; der Versuch entscheidet unzweideutig dahin, dass die Berührung des Platins mit dem Oxydationsmittel die Lösewirkung bedingt. Ähnlich kann man Silber in Natriumacetatlösung auflösen.

Ebenso löst sich Gold in Kochsalzlösung, wenn man das Platin mit Chlor (einer mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung) in Berührung bringt. Schon nach zwei oder drei Minuten erhält man in der Flüssigkeit, welche das Gold umgiebt, die charakteristischen Reaktionen dieses Metalls mit Eisenvitriol oder Zinnchlorür.

Ich habe die hier beschriebenen Versuche meist so angestellt,

dass ich in ein kleines Becherglas eine unten mit Pergamentpapier verschlossene, oben offene kurze Röhre von etwa 2 cm Durchmesser brachte und beide mit der indifferenten Flüssigkeit füllte, wobei ich Sorge trug, dass der Rand derselben innerhalb der Röhre stets höher war, als im Glase. In die Röhre kam das zu lösende Metall, der mit demselben verbundene Platindraht ging auf den Boden des Becherglases. Die lösenden Zusatzflüssigkeiten wurden so gewählt, dass sie schwerer waren, als die indifferente Flüssigkeit; sie blieben, wenn einige Tropfen derselben mittelst einer Pipette auf den Boden des äusseren Gefässes gebracht wurden, unten liegen, ohne in die Nähe der Pergamentpapierwand zu gelangen, die sich im oberen Anteil der Flüssigkeit befand. Nach Beendigung des Versuches kann dann der Inhalt des Gläschens leicht untersucht werden.

Ich habe diese Erscheinungen, welche teilweise schon bekannt sind, mit dem Namen der chemischen Fernewirkung bezeichnet, weil sie sich rein erfahrungsmässig überall so darstellen, als übe das spezifische Auflösungsmittel der Metalle, wenn es beim Platin appliziert wird, seine Wirkung in die Ferne auf das fragliche Metall aus. Was die Erklärung derselben anlangt, so kann offenbar kein Zweifel sein, dass die elektrolytischen Verhältnisse hierbei eine entscheidende Rolle spielen. In der That ist es das einfachste Mittel, zu entscheiden, ob Lösung erfolgt, oder nicht, dass man zwischen das Metall und das Platin ein Galvanoskop von mässiger Empfindlichkeit einschaltet. Während unwirksame Verbindungen nur einen kurzen Strom geben, der alsbald auf sehr geringe Beträge absinkt, so erfolgt beim Zusatz des wirksamen Stoffes (der Säure oder des Oxydationsmittels) zum Platin alsbald ein heftiger Ausschlag. Dagegen erfolgt kein Ausschlag, wenn man den wirksamen Stoff in Berührung mit dem zu lösenden Metall bringt.

Wie erwähnt, sind einzelne hergehörige Erscheinungen bereits bekannt. So hat Thomsen schon vor 30 Jahren[1]) ein galvanisches Element beschrieben, welches aus Kupfer in verdünnter Schwefelsäure und Kohle in Chromatmischung besteht; beim Stromschluss, d. h. bei leitender Verbindung zwischen Kupfer und Kohle geht ersteres Metall, das in Schwefelsäure für sich nicht löslich ist, als Sulfat in Lösung. Ebenso ist es bekannt, dass die Auflösung des Zinks und ähnlicher Metalle in verdünnten Säuren durch die Gegenwart „elektronegativerer“ Metalle ausserordentlich beschleunigt wird, und die Lehrbücher versäumen bei Erwähnung dieser Thatsache nicht, auf den „galvanischen

[1]) Pogg. 111, 192. 1860.

Gegensatz" hinzuweisen, welcher den Effekt bedinge. Doch ist mir nicht bekannt, dass der Versuch einer genaueren Analyse, einer Aufklärung der Art und Weise, wie der „galvanische Gegensatz" eine solche Wirkung hervorbringen kann, gemacht worden wäre. In der That scheinen auch diese Vorgänge, wie so viele andere, zu denen zu gehören, für welche eine befriedigende Anschauung erst auf dem Boden der Theorie der freien Ionen von Arrhenius gewonnen werden kann. Hier stellen sich die Vorgänge folgendergestalt dar.

Es stehe ein Metall wie Zink mit der Lösung eines Elektrolyts, etwa Kaliumsulfat, in Berührung. Das Zink vermag nur in der Gestalt in Lösung zu gehen, dass seine Atome als Ionen mit der entsprechenden elektrischen Ladung sich vom Metall loslösen. Auf welche Weise diese elektrische Ladung erfolgt, und worin das Wesen derselben besteht, sind Fragen, die wir gegenwärtig nicht beantworten können; da wir aber durch Entziehung von positiver Elektrizität aus den Ionen der Metalle diese selbst mit ihren gewöhnlichen Eigenschaften wieder erhalten können, so sind wir berechtigt, in der Aufnahme positiver Elektrizität das charakteristische Merkmal des Übergangs eines Metalles in den Ionenzustand zu sehen.

Durch den Austritt positiver Ionen aus dem ursprünglich neutralen Zink ladet sich dieses negativ und die Lösung positiv. Dies dauert so lange, bis sich eine bestimmte Potentialdifferenz zwischen dem Metall und der Lösung hergestellt hat, wonach durch die negative Ladung des Metalles so viele positive Ionen aus der Lösung angezogen werden, als durch die „Lösungstension" des Zinks in diese übergehen[1]); alsdann ist Gleichgewicht eingetreten. Die hierzu erforderlichen Metallmengen sind wegen der von den Ionen geführten ungemein grossen Elektrizitätsmengen äusserst gering und entziehen sich im allgemeinen dem analytischen Nachweise.

Das Zink wird also an weiterer Auflösung durch den Überschuss positiver Ionen gehindert, welcher sich in der Flüssigkeit befindet, und um die Auflösung zu ermöglichen, müssen diese entfernt werden. Verbindet man mit dem Zink ein anderes Metall, z. B. Platin, so nimmt dieses dieselbe negative Ladung an, wie das Zink. Lässt man einen Teil des Platins in die Flüssigkeit tauchen, so wirkt die negative Ladung desselben elektrostatisch auf den Überschuss der positiven Ionen, und diese sammeln sich an demselben an.

Nun lehren die Thatsachen der galvanischen Polarisation, dass die

[1]) Vgl. W. Nernst, diese Ztschr. 4, 150. 1889.

elektrische Ladung den Ionen nur dann ohne weiteres entzogen werden kann, wenn dieselben mit Elektroden von gleicher Natur in Berührung kommen. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse tritt solches nur bei positiven Ionen, die aus Metallatomen bestehen, in Berührung mit Elektroden von gleichem Metall ein. Ein System z. B. aus zwei Zinkplatten in Zinksulfatlösung lässt den schwächsten galvanischen Strom durchtreten und nimmt (von den hier nicht in Frage kommenden sekundären Wirkungen durch Konzentrationsänderung abgesehen) keine Ladung auf, während z. B. ein System aus zwei Platinplatten in verdünnter Schwefelsäure erst bei Anwendung elektromotorischer Kräfte von bestimmter Höhe (über 1.8 Volt) einen stetigen Strom durchtreten lässt, nachdem eine bedeutende Elektrizitätsmenge sich in den Platten in Gestalt einer Ladung angehäuft hat. Wir müssen daraus schliessen, dass zum Übergang der Elektrizität von einem Ion auf eine heterogene Elektrode im allgemeinen eine bestimmte Potentialdifferenz erforderlich ist, welche zunächst als abhängig sowohl von der Natur des Ions, wie von der der Elektrode anzusehen ist.

Es wird somit, um auf den oben erörterten Fall zurückzukommen, von der Natur des positiven Ions und der Elektrode abhängen, ob jenes unter dem Einfluss der vom Zink herrührenden Potentialdifferenz seine Elektrizität an diese abgeben kann oder nicht. Ist das Ion das Kalium des Kaliumsulfates, welches die Elektrizität sehr fest hält und nur unter der Wirkung von Potentialdifferenzen von zwei bis drei Volt abgiebt, so wird kein Übergang der Elektrizität stattfinden. Ersetzt man aber das Kaliumsulfat am Platindraht durch Schwefelsäure, so ist die vorhandene Potentialdifferenz ausreichend, um die Wasserstoffionen derselben zu zwingen, ihre elektrischen Ladungen abzugeben, worauf diese in der Gestalt von gewöhnlichem Wasserstoff entweichen. Durch die Vereinigung ihrer positiven Elektrizität mit der negativen des Metalls wird dieses entladen, das Zink vermag infolge seines verringerten negativen Potentials neue positive Ionen zu entsenden, und der Vorgang setzt sich fort, so lange noch metallisches Zink oder Wasserstoffionen zur Verfügung stehen.

Diese Darstellung lässt erkennen, warum in diesem Falle die Säure beim Platin vorhanden sein muss, und nicht beim Zink; sie wirft aber auch gleichzeitig ein aufklärendes Licht auf die Eigentümlichkeiten, welche sich ausserdem bei der Auflösung des Zinks in Säuren zeigen, und die bisher ohne genügende Erklärung geblieben sind. Ebenso bildet sie den Ausgangspunkt zum Verständnis der Erscheinungen bei der Auflösung der Metalle im allgemeinen.

Ganz reines Zink löst sich, wie schon de la Rive gefunden hat, für sich nicht in Säuren; die gleiche Eigenschaft hat gut amalgamiertes Zink. Das Metall hat in diesem Falle nicht etwa eine geringere Tendenz, in Lösung zu gehen, als unreines; denn verbindet man es mit Platin, Kupfer oder einem anderen ähnlich wirkenden Metall, so erfolgt alsbald Lösung. Die Schwierigkeit liegt also offenbar nicht an der Lösung des Zinks, sondern am Entweichen des Wasserstoffs; sowie dieser letztere Vorgang erleichtert wird, geht die Lösung auch beim reinen oder amalgamierten Metall vor sich. Dass der Wasserstoff aber schwer am Zink, leichter an den sogenannten negativen Metallen entweicht, liegt an den Potentialdifferenzen derselben gegen den Elektrolyt. Das Zink hat eine starke positive Lösungstension, d. h. es sendet reichlich positive Ionen in die Flüssigkeit und widersetzt sich daher in entsprechender Weise dem entgegengesetzten Vorgang, dem Herantreten der positiven Wasserstoffionen und der Abgabe ihrer Ladung. Die anderen Metalle erzeugen in Berührung mit demselben Elektrolyt eine viel geringere Potentialdifferenz, resp. eine solche von entgegengesetztem Zeichen, und bieten der Entladung des Wasserstoffs einen viel geringeren Widerstand, resp. erleichtern dieselbe.

Dies ist der Grund, weshalb Zink in Berührung mit fremden Metallen sich in Säuren auflöst; man sieht, dass die übliche Wendung, die Auflösung geschehe infolge galvanischer Ströme zwischen dem Zink und den anderen Metallen, dem Sachverhalt nicht völlig entspricht. Die galvanischen Ströme sind allerdings mit dem Vorgang der Auflösung untrennbar verknüpft; sie sind aber nicht das Primäre, was die Auflösung bewirkt, sondern werden erst durch den Auflösungsvorgang hervorgerufen, den sie, da es sich um Ionenbildung und -verdrängung handelt, notwendig begleiten müssen. Auflösung erfolgt, wenn die Möglichkeit vorliegt, dass die vorhandenen positiven Ionen in irgend einer Weise aus dem Lösungsmittel entfernt werden.

Ausser durch einfache Verdrängung positiver Ionen, wie im Falle des Zinks (dem sich Magnesium, Kadmium und einige andere Metalle anschliessen), gelingt die Auflösung solcher Metalle, welche diese Verdrängung nicht zu bewirken vermögen, auch durch Vernichtung positiver Ionen oder den gleichwertigen Vorgang der Erzeugung negativer Ionen. Beides geschieht durch Oxydationsmittel, und zwar ersteres durch solche Vorgänge, bei denen Nichtelektrolyte, letzteres durch solche, bei denen Elektrolyte entstehen.

Ein Beispiel für den ersten Fall ist die Auflösung des Kupfers in verdünnter Schwefelsäure, die langsam unter der Mitwirkung des freien

Sauerstoffs erfolgt. Hierbei verbinden sich die Wasserstoffionen der Säure mit den Sauerstoffatomen zu dem Nichtelektrolyten Wasser, und es tritt dadurch die Möglichkeit ein, dass sich eine entsprechende Anzahl Kupferionen bildet, d. h. dass das Kupfer in Lösung geht.

Ein Beispiel für den zweiten Fall ist die Auflösung des Goldes in Chlorwasser. Damit Goldionen in die Flüssigkeit treten können, muss sich in derselben eine entsprechende (dreifach grössere) Anzahl von Chlorionen bilden; dies geschieht, indem sich die Chlormolekeln des Chlorwassers in negativ geladene Chlorionen spalten.

Die genauere Analyse dieser Vorgänge führt somit zu Schlüssen, durch welche gewisse Annahmen über die elektrischen Ladungen der Atome erhebliche Abänderungen erfahren. Seit den Tagen der elektrochemischen Theorie von Berzelius hat sich die Vorstellung erhalten, dass der Zusammenhalt der Atome in den Molekeln durch entgegengesetzte elektrische Ladungen der ersteren bedingt werde, und auch auf den von Berzelius noch für unmöglich angesehenen Fall der Verbindung gleicher Atome ist diese Vorstellungsweise angewendet worden. Darnach würde eine neutrale Chlormolekel ein positives und ein negatives Chloratom ergeben müssen, wenn sie sich spaltet. Nun ist aber eine solche Annahme in vollständigem Widerspruche mit der Erfahrung, welche uns bisher ausschliesslich negativ geladene Chloratome kennen gelehrt hat, und wir haben nicht die leiseste Andeutung dafür, dass es positive Chlorionen geben könne. Wir müssen im Gegenteil angesichts der ganz allgemeinen Thatsache der Bildung von dissociierten Chlormetallen aus Metall und freiem Chlor die Annahme machen, dass bei dem Zerfall der Chlormolekel Cl^2 in Chlorionen (nicht Chloratome, wie sie sich bei der Weissglut bilden) die beiden Bruchstücke der Molekel die gleiche und zwar negative elektrische Ladung annehmen. Es scheint dies im Gegensatz mit der allgemeinen Erfahrung zu stehen, dass bei der Entstehung elektrischer Ladungen stets gleiche Mengen positiver und negativer Elektrizität sich bilden müssen. Dieser Satz findet aber auch hier Bestätigung: denn aus gewöhnlichem Chlor bilden sich unter keinen andern Umständen negative Chlorionen, als wenn gleichzeitig dieselbe Anzahl positiver Ionen entstehen. Die grosse Wirksamkeit des freien Chlors auf Metalle wird durch die grosse Neigung des Chlors, in den Ionenzustand überzugehen, bedingt; Jod, welches diese Neigung in viel geringerem Grade zeigt, welches demnach keine so grosse Verwandtschaft zur negativen Elektrizität besitzt, wenn man mir den Ausdruck gestatten will, hat dementsprechend eine viel geringere Fähigkeit, Metalle in den Ionenzustand überzuführen,

oder, wie der übliche aber uneigentliche Ausdruck lautet, sich mit ihnen zu verbinden.

Diese Betrachtungen geben uns die Erklärung für die Wirkung, welche die Oxydationsmittel bei der Berührung des mit den „edleren" Metallen verbundenen Platins zeigen. Haben wir beispielsweise Gold in Kochsalzlösung, so hat dasselbe, wenn überhaupt, eine äusserst geringe Tendenz, Ionen zu bilden; von der Möglichkeit, den Natriumionen die erforderliche positive Elektrizität zu entziehen, ist es weit entfernt. Die ganze Wirkung wird sich darauf beschränken, dass einige Chlorionen sich an der Oberfläche des Goldes anordnen und dementsprechend ein kleiner Überschuss von Natriumionen das Platin bedecken wird. Sind nun aber hier Chlormolekeln vorhanden, so haben diese hierdurch Gelegenheit, in negativ geladene Ionen überzugehen; die entsprechende positive Elektrizitätsmenge, die gleichzeitig entstehen muss, teilt sich durch das Platin dem Golde mit, und dieses wird in den Stand gesetzt, resp. gezwungen, eine entsprechende Anzahl positiv geladener Atome oder Ionen auszusenden.

Ich will gleich betonen, dass man, ohne an dem Endergebnis etwas zu ändern, die Erklärung auch etwas anders fassen kann. Statt in der Tendenz des Chlors, negative Ionen zu bilden, die treibende Ursache des Vorganges zu sehen, kann man die aktive Rolle dem Golde zuschreiben, und demselben eine wenn auch geringe, doch vorhandene positive Tendenz zur Ionenbildung zuschreiben. Das Chlor würde dann die mehr passive Rolle spielen, dass es seiner Umwandlung in negative Ionen einen sehr kleinen Widerstand entgegensetzt, der von der positiven Tendenz des Goldes überwunden wird. Es dürfte gegenwärtig nicht ganz leicht sein, zwischen diesen Auffassungsweisen endgültig zu entscheiden; doch glaube ich, ohne auf die nähere Erörterung der Frage, für welche immerhin schon einiges Material vorliegt, einzugehen, dass der ersten der Vorzug gebührt.

Unter allen Umständen sieht man aus dieser Darstellung, dass die grosse Bedeutung, welche bei den Metallen von dem Charakter des Zinks das positive Ion des Elektrolytes hat, in diesem Falle der edleren Metalle völlig verschwindet. In der That löst sich das Gold unter den geschilderten Verhältnissen nicht schlechter, wenn Kochsalzlösung, als wenn Salzsäure, mit Chlor gesättigt, beim Platin vorhanden ist, zum Beweise, dass es hier nicht auf das vorhandene positive Ion ankommt, welches bei dem Vorgange überhaupt keine Änderung erleidet, sondern nur auf den Stoff, welcher negative Ionen zu liefern vermag. Schwächere Oxydationsmittel, d. h. solche mit geringerer negativer Ionenbildungs-

tendenz, wie z. B. Brom, erweisen sich unwirksam, wovon ich mich durch den Versuch überzeugt habe.

Es ist vielleicht passend, an dieser Stelle einige Worte über die in den letzten Erörterungen mehrfach gebrauchten Ausdrücke „Tendenz" und „Neigung" zu sagen. Derartige Ausdrücke werden in der exakten Wissenschaft mit Recht als verdächtig angesehen, solange sie nicht einen genügenden Ausweis in Gestalt einer kontrollierbaren Definition bei sich führen. Andererseits stellt sich überall das Bedürfnis nach derartigen Ausdrücken bei der Schilderung der natürlichen Vorgänge heraus, und die Ursache dazu liegt in folgendem.

Die verschiedenen Energieformen lassen sich, wie bekannt, stets in je zwei Faktoren zerlegen, von denen der eine die Eigenschaft besitzt, dass in einem mit einer bestimmten Energieart behafteten Gebilde nur dann ein von der Zeit unabhängiger Zustand besteht, wenn dieser Faktor, welchen Helm den Intensitätsfaktor nennt, überall im Gebilde denselben Wert aufweist. Umgekehrt geschieht in dem Gebilde nur unter der Bedingung etwas, dass der Wert dieses Faktors an zwei Stellen desselben verschieden ist. Die Verschiedenheit des Intensitätsfaktors ist also die Ursache des Geschehens, und eine jede derartige Verschiedenheit stellt eine „Tendenz" oder „Neigung" des Gebildes dar, die Verschiedenheit auszugleichen. Nun giebt es Möglichkeiten, diesen Ausgleich zu verhindern, und zwar, wie dies an anderer Stelle auseinandergesetzt werden soll, durch die Anbringung angemessener entgegengesetzter Intensitätsverschiedenheiten einer anderen Energieform; dies sind gerade die Fälle, in denen sich die erwähnten Ausdrücke Tendenz und Neigung anschaulich darbieten, weil der Vorgang jederzeit bereit ist, einzutreten, sowie das vorhandene Hindernis beseitigt wird. In diesem Sinne, dass das vorhandene Gebilde von Metallen, Elektrolyten u. s. w. Intensitätsdifferenzen der chemischen Energie enthält, welche durch entsprechende entgegengerichtete Differenzen der elektrischen Intensität oder des Potentials kompensiert werden, und sich erst bethätigen, wenn durch Herstellung der elektrischen Leitung letztere zum Verschwinden gebracht werden, ist in den vorstehenden Darlegungen von Tendenz und Neigung gesprochen worden, und die Ausdrücke dürften nach dieser Erklärung auch noch ferner zulässig erscheinen.

Wenden wir uns nun zum Gegenstande unserer Betrachtungen zurück, so sehen wir, dass die Vorgänge der Auflösung der Metalle überall insofern elektrische sind, als sie in dem Übergange der Metalle in (elektrisch geladene) Ionen beruhen. In der Fähigkeit der Metalle einerseits diesen Übergang zu erfahren, andererseits die Elektrizität

„metallisch" zu leiten, beruht ihre hervorragende Wirksamkeit zur Erzeugung elektrischer Ströme. Andererseits kann, wenn Ströme sich nicht auszubilden vermögen, weil die entsprechenden Leitungen fehlen, die dem Übergang entsprechende Energiegrösse die Form der Wärme annehmen, wie es z. B. beim Auflösen der nicht Wasserstoff abscheidenden Metalle, wie Kupfer, Silber, Wismut etc. in Salpetersäure oder Königswasser geschieht. Auch in diesen Fällen handelt es sich um den Ersatz der vorhandenen Wasserstoffionen durch Metallionen; da letzteres aber nicht imstande ist, dem Wasserstoff die zum Übergange erforderliche Elektrizität unmittelbar zu entreissen, so muss eine Ursache vorhanden sein, welche diesem Vorgange zu Hilfe kommt. Hierzu dient z. B. der Sauerstoff der Salpetersäure. Indem diese in salpetrige Säure übergeht, wird ein zweiwertiges, d. h. mit zwei negativen elektrischen Ladungen versehenes Sauerstoffatom frei, welches mit zwei positiven Wasserstoffionen Wasser bildet; hierdurch können zwei Metallionen mit den entsprechenden positiven Ladungen in die Flüssigkeit eintreten, resp. werden von der nunmehr einen Überschuss negativer Ionen enthaltenden Flüssigkeit zum Eintritt gezwungen. Die hierbei im Metall verbleibende Elektrizität kompensiert die positive, welche nach dem allgemeinen Gesetz der „Erhaltung der Elektrizität" bei der Aussonderung des negativen Sauerstoffatomes entstehen musste. Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass alle die fraglichen Elektrizitätsmengen wegen des Faraday'schen Gesetzes einander genau gleich sind.

Schliesslich wird die Frage nahe gelegt, ob man durch Bildung und Vernichtung von Ionen innerhalb wässriger Lösungen nicht auch galvanische Ströme erzeugen kann. Denken wir uns eine Flüssigkeit, welche die Möglichkeit hat, positive Ionen zu erzeugen, und mit dieser Flüssigkeit eine zweite in Berührung, welche negative Ionen erzeugen (oder positive vernichten) kann, so werden wiederum die Vorgänge besonders leicht erfolgen, wenn für Ableitung der entsprechenden Elektrizitätsmengen Sorge getragen wird. Dies geschieht durch Einsenken chemisch nicht angreifbarer Leiter erster Klasse, die miteinander verbunden sind, und so eine gegenseitige Ausgleichung der verdrängten Elektrizitätsmengen ermöglichen.

Dieser Fall wird z. B. realisiert, wenn wir eine Lösung von Eisenchlorür mit einer freies Chlor enthaltenden Kochsalzlösung in Berührung bringen und in beide Lösungen leitend verbundene Elektroden von Kohle oder Platin tauchen. Im Eisenchlorür gehen die zweiwertigen Ferroionen in dreiwertige Ferriionen über. Die dem Plus von positiver Elektrizität entsprechende negative Menge entladet sich durch die Elek-

trode in die Chlorlösung und liefert dort die zur Umwandlung des molekularen Chlors in Chlorionen erforderliche Elektrizitätsmenge, und dieser Vorgang setzt sich fort, bis alle Ferroionen oder alle Chlormolekeln verbraucht sind.

Man sieht alsbald, dass man es hier wiederum mit einer „chemischen Fernewirkung" der oben geschilderten Art zu thun hat. Denn für die Wirkung ist es offenbar gleichgültig, ob die Eisenchlorür- und die Chlorlösung in unmittelbarer Berührung stehen, oder durch irgend einen Elektrolyten, z. B. Kochsalzlösung, voneinander getrennt sind. Denn da der Übergang der Elektrizität von und zu den Ionen an den Elektroden stattfindet, so bildet sich in unserem Falle das Eisenchlorid nicht zunächst dem Chlorwasser, sondern an der eingetauchten Platinplatte, und das Chlor scheint somit seine Wirkung nicht dort auszuüben, wo es sich befindet, sondern in beliebiger Ferne. Da auch diese Erscheinung für die gewöhnlichen Anschauungen etwas ungewohntes hat, so beschreibe ich mit wenigen Worten eine entsprechende Versuchsanordnung.

Es werden in zwei kleine Bechergläser die fraglichen Lösungen, einerseits Eisenchlorür, andererseits eine mit Chlor gesättigte Kochsalzlösung gebracht; statt letzterer kann man bequem eine Lösung von Brom in Kochsalzlösung oder eine mit Salzsäure versetzte Kaliumchromatlösung benutzen. In jedes Glas kommt eine Elektrode von Platin, beide werden durch ein Galvanometer metallisch verbunden. Schliesslich wird durch ein mit Kochsalzlösung gefülltes umgekehrtes Heberrohr, dessen Enden mit Pergamentpapier verschlossen sind, die Leitung hergestellt, und alsbald sieht man das Galvanometer einen Strom anzeigen, welcher in der Flüssigkeit vom Eisenchlorür zum Chlor geht, und an der Elektrode im Eisenchlorür geht dieses Salz in das Chlorid über. Um sich anschaulich zu machen, dass die Wirkung nicht etwa am Pergamentpapier oder gleichförmig in der ganzen Flüssigkeit stattfindet, sondern auf die Oberfläche der Elektrode beschränkt ist, wo die Bildung der Ferriionen aus Ferroionen durch den Übergang positiver Elektrizität allein ermöglicht wird, kann man die Eisenchlorürlösung (die durch Digerieren mit Eisenpulver vorher vollständig zu reduzieren ist), mit etwas Rhodankalium versetzen; die Ausbildung der rotbraunen Färbung ausschliesslich an der Elektrode lässt sich dann leicht erkennen.

Statt des Eisenchlorürs lassen sich naturgemäss beliebig andere „reduzierende" Lösungen verwenden. Um einen Fall zu realisieren, bei welchem die Elektrizitätsbewegung ohne die Thätigkeit von Metallionen zustande kommt, habe ich Natriumbisulfit mit bromhaltiger Kochsalz-

lösung kombiniert und ganz gleiche Erscheinungen beobachtet; in ersterer Flüssigkeit lässt sich, auch wenn die Verbindung durch einen mit reiner Kochsalzlösung gefüllten Heber hergestellt ist, wenige Augenblicke nach stattgehabtem Stromschluss durch angesäuerte Chlorbaryumlösung Schwefelsäure nachweisen, während auf der andern Seite Bromnatrium, d. h. Bromionen sich bilden.

Die hier eintretende Umwandlung der Ionen des schwefligsauren Salzes kann auf verschiedene Weise gedeutet werden. Im Natriumbisulfit sind die negativen Ionen $H\bar{S}O^3$. Beim Übergange in die beständigeren negativen Ionen der Schwefelsäure kann man sich eine Reaktion nach der Formel $2HSO^3 + H^2O = H^2SO^3 + H^2SO^4$ (wobei die entstehenden Säuren als partiell oder ganz dissociiert anzusehen sind) vorstellen. Damit dieselbe möglich wird, müssen die beiden negativen Elektrizitätseinheiten der Ionen HSO^3 entfernt werden, indem sie sich durch die Platinelektrode nach der anderen Lösung hin begeben, wo sie zur Umwandlung einer Molekel, Brom, Br^2, in Bromionen dienen. Es führt zu demselben Ergebnis, wenn man die zweiwertigen Ionen des neutralen Sulfits, $\bar{S}\bar{O}^3$, nach dem Schema $SO^3 + H^2O = H^2SO^4$ sich in Schwefelsäure umwandeln lässt; es müssen stets auf jedes Molekulargewicht gebildeter Schwefelsäure zwei Einheiten (von je 96540 Coul.) negativer Elektrizität durch den Schliessungsbogen wandern.

Auch die elektromotorischen Kräfte, welche bei der Einwirkung verschiedener Lösungen auf das gleiche Metall entstehen, sind keineswegs unbekannt; sie sind zuerst eingehender von R. Arrott[1]) und später von A. Wright und C. Thompson[2]) untersucht worden. Die Möglichkeit, die ihnen zu Grunde liegenden Vorgänge genauer in ihre Teile zu zerlegen und in solchem Sinne zu verstehen, ist indessen erst durch die Betrachtung der elektrischen Verhältnisse der Ionen gegeben, welche allerdings, bevor Arrhenius seine so überaus fruchtbare Theorie aufstellte, nicht durchgeführt zu werden pflegte.

Zum Schlusse sei mir noch die Bemerkung gestattet, dass die auf S. 540 und 550 mitgeteilten Versuchsbeschreibungen von mir am Schreibtisch fertig gemacht worden sind, bevor ich etwas von den fraglichen Erscheinungen gesehen hatte. Nachdem ich dann am folgenden Tage die Versuche ausgeführt hatte, ergab sich, dass an den Beschreibungen nichts zu ändern war. Ich erwähne dies nicht aus Eitelkeit, sondern um die ausserordentliche Leichtigkeit und Sicherheit

---

[1]) Phil. Mag. (3) **22**, 427. 1843.

[2]) Journ. Chem. Soc. 1887, 672.

anschaulich zu machen, mit welcher auf Grundlage der Theorie der freien Ionen von Arrhenius die fraglichen Verhältnisse beurteilt werden können. Solche Thatsachen sprechen lebhafter als alle polemischen Erörterungen für den Wert jener Theorie.

Eine Anzahl bemerkenswerter Erscheinungen, welche mir bei weiteren Versuchen über diese Vorgänge der „chemischen Fernewirkung" entgegengetreten sind, sollen bei späterer Gelegenheit erörtert werden. Desgleichen hoffe ich, sobald ich die Zeit dazu finden kann, einige entsprechende Messungen beibringen zu können. Ich erwähne dies nicht, um andere Fachgenossen von der Ausführung solcher Versuche und Messungen zeitweise abzuhalten, sondern um meine Überzeugung von der Notwendigkeit eines eingehenden quantitativen Studiums dieses Gebietes zum Ausdruck zu bringen.

Leipzig, physikal.-chem. Laboratorium, Mai 1891.

Über mehrbasische Säuren.

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der k. sächs. Ges. der Wiss., Sitzung vom 11. Mai 1891.)

Bei mehreren Gelegenheiten[1]) habe ich gezeigt, dass die schwächeren mehrbasischen, insbesondere die zweibasischen Säuren der Dissociation in ihre Ionen stufenweise unterliegen. Bezeichnet H^2R eine zweibasische Säure, so spaltet sie sich zunächst nach dem Schema $\overset{+}{H} + H\overline{R}$, und erst nachdem die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms bis mindestens etwa zur Hälfte stattgefunden hat, beginnt die zweite Stufe der Dissociation nach dem Schema $H\overline{R} = \overset{+}{H} + \overline{\overline{R}}$ merklich zu werden.

Es hatten sich dabei auffallende Unterschiede geltend gemacht; während einzelne zweibasische Säuren bereits den Eintritt der Dissociation nach dem zweiten Schema erkennen liessen, nachdem ihre Dissociation nach dem ersten Schema etwa bis zu 50 % stattgefunden hatte, liess sich in anderen Fällen die Dissociation bis auf 70 und 80 % treiben, bevor der einwertig gewordene Rest sein Wasserstoffatom abzuspalten begann.

Eine Eigenschaft, welche auf ähnliche Unterschiede in der Konstitution der mehrbasischen Säuren hindeutet, liegt in dem Verhalten derselben gegen die farbigen Indikatoren beim Titrieren. Während die sehr schwache Bernstein- oder Kampfersäure einen völlig scharfen Umschlag z. B. der Farbe der Lackmustinktur beim allmählichen Zusatz von Natronlauge erkennen lässt, zeigen andere, an sich bedeutend stärkere Säuren, wie phosphorige, schwefelige und selenige Säure, keinen solchen scharfen Umschlag. Während also die Dissociation des ersten Wasserstoffatoms bei den letztgenannten Säuren viel leichter erfolgt, als bei den ersten, geschieht die des zweiten so unvollkommen, dass die entsprechenden Salze in wässeriger Lösung teilweise hydrolytisch gespalten sind und die sauren Eigenschaften des zweiten Wasserstoffatoms dementsprechend sehr geringe, an die der Phenole erinnernde sein müssen.

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. **31**, 454. 1885. — Abh. d. Kgl. sächs. Ges. der Wiss. **15**, Nr. 2, S. 173. 1889.

Die bisher von den Chemikern hierfür gegebene Erklärung, die in der Annahme einer verschiedenen Konstitution dieser Säuren in Bezug auf die in Frage kommenden Wasserstoffatome liegt, ist ungenügend und steht mit anderweitig festgestellten Thatsachen im Widerspruch. Denn wenn auch für die schwefelige Säure eine unsymmetrische Konstitution gewiss ist (wie in einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit eines meiner Mitarbeiter gezeigt werden wird), so ist doch für die Phosphorsäure, welche in höchstem Grade das eben erwähnte Verhalten zeigt, gerade eine symmetrische Konstitution ebenso gewiss. Desgleichen zeigen Phtalsäure, Benzalmalonsäure, Maleïnsäure, bei denen eine symmetrische Konstitution teils gewiss, teils höchst wahrscheinlich ist, sich bis zu 70 bis 80 % ihrer Dissociation der ausschliesslichen Herrschaft des ersten Schemas unterworfen, während andere, unzweifelhaft unsymmetrisch konstituierte Säuren, wie Äpfelsäure, Mesakonsäure u. s. w. bereits, nachdem die erste Dissociation etwa 50 % erreicht hat, deutliche Anfänge der zweiten erkennen lassen. Ich habe dementsprechend in meiner früheren Veröffentlichung mehrfach auf den Widerspruch jener üblichen Auffassung mit den Ergebnissen meiner Messungen hingewiesen, ohne jedoch eine Erklärung für die vorhandenen auffälligen Verschiedenheiten beibringen zu können.

In jüngster Zeit hat sich mir aus der konsequenten Ausbildung der Dissociationstheorie eine Erklärung für die fraglichen Erscheinungen ergeben, die, soweit die bisher bekannten Thatsachen reichen, überall sich mit ihnen im Einklange erweist, und durch welche für die früher ausgesprochene Hoffnung, Masszahlen der folgeweisen Dissociation der mehrbasischen Säuren zu gewinnen, die Aussicht auf Erfüllung erheblich näher gerückt wird. Gleichzeitig ergiebt sich aus diesen Betrachtungen eine Reihe neuer und fördersamer Hilfsmittel zur Beurteilung der Konstitution mehrbasischer Säuren, insbesondere der gegenseitigen Entfernungen ihrer typischen Wasserstoffatome.

Wie aus meinen älteren Arbeiten als bekannt vorausgesetzt werden darf, hängt der Grad der Dissociation einer Säure bei gegebener Verdünnung insofern von der Natur des negativen Ions ab, als eine Anhäufung von Sauerstoff, Chlor, Cyan etc. in denselben ihre Fähigkeit der Säure, sich elektrolytisch zu spalten, oder die Tendenz dieses Anteils der Säure, als ein negativ geladenes Ion zu existiren, vermehrt, während Wasserstoff, Amid etc. diese Tendenz verringert. Man nennt daher seit Berzelius jene Atome und Radikale negative, und ich glaube nicht zu irren, wenn ich bei den meisten Chemikern eine Bereitwilligkeit annehme, sie als mit negativer Elektrizität behaftet zu denken.

Nun muss aber festgehalten werden, dass wir nur eine Art von elektrisch geladenen Atomen oder Atomgruppen kennen; es sind dies die Ionen der Elektrolyte. Das Chlor einer wässerigen Lösung von Salzsäure oder Chlorkalium ist ein negativ geladenes Element, das Chlor des Chlormethyls ist dies aber nicht. Und wenn durch den Eintritt des Chlors in das Radikal der Essigsäure diese stärker, d. h. bereitwilliger in den Ionenzustand überzugehen gemacht wird, so darf doch nicht vergessen werden, dass die negativ elektrische Ladung des Ions der Monochloressigsäure nicht am Chlor haftet, noch auch ohne bestimmten Ort über das ganze Ion verteilt ist. Vielmehr zwingen uns alle bekannten Thatsachen, den Sitz der elektrischen Ladung dort zu suchen, wo in der nicht dissociierten Verbindung das andere Ion gebunden ist, im Falle der Essigsäure und Monochloressigsäure also am Hydroxylsauerstoff des Karboxyls, an der mit — bezeichneten Stelle der nachstehenden Formeln

$$\begin{array}{ccccc} & H & & & \\ & | & & /\!\!/ O & \\ H - & C & - C & & \\ & | & & \diagdown O - & \\ & H & & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{ccccc} & Cl & & & \\ & | & & /\!\!/ O & \\ H - & C & - C & & \\ & | & & \diagdown O - & \\ & H & & & \end{array}$$

Der hauptsächlichste Grund für diese Entscheidung über den Ort der elektrischen Ladung der Ionen liegt in dem vielfältig von mir nachgewiesenen Einfluss der Lage der negativ- oder positivmachenden Substituenten auf die Stärke der Säuren. Wenn Chlor mit zunehmender Entfernung vom Karboxyl in immer geringerem Masse die Tendenz desselben zum Übergange in den Ionenzustand fördert, so ist dies nicht anders zu deuten, als dass man für die den Ionenzustand hervorbringende elektrische Ladung die feste Lage in Karboxyl zugiebt, da anderenfalls keine Ursache für einen Einfluss der Entfernung vorhanden wäre. Eine Reihe weiterer Gründe für die Annahme der lokalisierten Ladung übergehe ich, da die Übereinstimmung ihrer Ergebnisse mit der Erfahrung eine ganze Reihe von Rechtfertigungen dieser Annahme mit sich bringt.

Im Falle der zweibasischen Säuren wirkt, wie ich am angeführten Orte gleichfalls ausführlich nachgewiesen habe, bei den Karbonsäuren das eine Karboxyl zunächst negativ machend und begünstigt am anderen die Ionenbildung. Und zwar geschieht dies, dem oben erwähnten Satze entsprechend, um so kräftiger, je näher sich beide Karboxyle stehen. Denken wir uns nun die erste Stufe der Dissociation, die

Spaltung von H^2R in $\overset{+}{H}$ und $H\bar{R}$ erreicht, so wird die zweite Stufe derselben, die Spaltung des Komplexes $H\bar{R}$ in $\overset{+}{H}$ und $\bar{\bar{R}}$ im allgemeinen viel schwerer erfolgen, als die des ersten, da das bereits negativ geladene Gebilde $H\bar{R}$ noch eine zweite negative Ladung von gleichem Betrage aufnehmen muss, während doch die negativen Ladungen sich abstossen. Zweitens wird es aber von der gegenseitigen Entfernung beider Ladungen abhängen, wie leicht die zweite Spaltung erfolgt. Je näher sich am zweiwertigen Ion beide Ladungen liegen, um so schwerer wird sich dieses bilden, um so geringere Tendenz wird somit das zweite Wasserstoffatom haben, sich abzuspalten, und umgekehrt.

Dieser Satz erklärt in der That die ganze Fülle der oben erwähnten Erscheinungen. Alle die genannten symmetrischen Säuren mit geringer Tendenz zur zweiten Spaltung sind solche, in denen wir aus chemischen Gründen eine geringe Entfernung der Karboxyle annehmen, während stärkere Säuren mit entfernten Karboxylen ohne Rücksicht auf Symmetrie oder Asymmetrie in der Nähe der halben Dissociation erster Stufe den Beginn der zweiten erkennen lassen. Was insbesondere die nicht titrierbaren mehrbasischen anorganischen Säuren betrifft, so sind bei ihnen die negativen Ladungen wegen der geringen Zahl von Atomen im Ion ganz besonders nahe aneinander gedrängt. Betrachtet man z. B. in diesem Sinne die graphische Formel der Ionen der phosphorigen und der Bernsteinsäure, so wird der bedeutende Unterschied unmittelbar anschaulich:

Phosphorige Säure	Bernsteinsäure
$O-$	$O-$
$\vert$	$\vert$
$H-P=O$	$C=O$
$\vert$	$\vert$
$O-$	$H-C-H$
	$\vert$
	$H-C-H$
	$\vert$
	$C=O$
	$\vert$
	$O-$

Dieselbe Betrachtungsweise dient zur Aufklärung einer anderen Thatsache, auf deren merkwürdige Beschaffenheit ich mehrfach hingewiesen habe: Salicylsäure lässt sich mit Alkali und Phenolyphtaleïn

scharf titrieren, während die Neutralsalze der Para- und Metaoxybenzoësäure sauer reagieren, und somit erst bei einem merklichen Überschuss von Alkali eine unscharfe Rotfärbung erkennen lassen. Ich hatte mir im Gegensatz dazu früher vorgestellt, dass die grosse Nähe der „negativen" Karboxylgruppe gerade dem Hydroxyl der Salicylsäure einen besonders sauren Charakter verleihen müsste. Beachtet man nun aber, dass z. B. das Natriumsalz der Salicylsäure in verdünnter wässeriger Lösung wesentlich aus den Teilen

O
‖
C — O —
OH
und $\overset{+}{Na}$

besteht, so sieht man ein, dass gerade durch die grosse Nähe des negativ elektrischen Karboxylrestes die Abspaltung des Phenolwasserstoffs, und somit die Ausbildung einer negativen Ladung am Sauerstoff des Phenolhydroxyls, ausserordentlich viel wirksamer verhindert werden muss, als im Falle der entfernteren Para- und Metastellung zwischen Karboxyl und Hydroxyl. Es wird also, im Einklange mit der Erfahrung, das Hydroxyl im Neutralsalz um so mehr den Säurecharakter zeigen können, je mehr es dem Einflusse des negativ geladenen Karboxylrestes entzogen ist.

Diese Verhältnisse müssen sich umkehren, wenn die elektrische Ladung des Karboxyls verhindert wird, etwa indem man den Wasserstoff desselben durch das nicht als Ion abspaltbare Methyl ersetzt. Es ist demgemäss zu erwarten, dass der Methylester der Salicylsäure eine stärkere Säure sein wird, als der der beiden anderen Oxybenzoësäuren, wobei allerdings noch die zwar wahrscheinliche, aber noch durch keine Messung belegte Annahme gemacht wird, dass die Atomgruppe $COOCH^3$ als Ganzes einen negativierenden, d. h. die sauren Eigenschaften verstärkenden Einfluss ausübt.

Ein weiterer Fall, in welchem die Anwendbarkeit der eben gemachten Darlegungen besonders deutlich zu Tage tritt, ist der der Fumar- und Maleïnsäure. Bereits bei meiner ersten Untersuchung dieser merkwürdigen Isomeren habe ich gezeigt, dass während für mässige Verdünnungen Maleïnsäure der Fumarsäure an Stärke bedeutend überlegen ist, bei sehr grossen Verdünnungen letztere die Oberhand ge-

winnt[1]); und später[2]) hat sich ergeben, dass erstere bis zu einer Dissociation von 80% dem Schema der einbasischen Säuren folgt, während Fumarsäure ziemlich bald eine Beteiligung des zweiten Wasserstoffatoms erkennen lässt. Ich habe zuerst, in dem früher erwähnten allgemeinen Irrtum über die Auffassungen dieser Unterschiede befangen, dieselben im Sinne einer unsymmetrischen Konstitution der Maleïnsäure gedeutet, während ich mich später dem Gewicht der Gründe, welche für die „räumliche" Formulirung der Konstitution dieser Säuren von van't Hoff sprechen, nicht verschliessen konnte und als mit derselben im Einklange stehend die stärkere Dissociation der Maleïnsäure betonte. Das in dieser Abhandlung dargelegte Prinzip gestattet nun auch, den Grund für das Verhalten beider Säuren bei starker Verdünnung zu finden. Schreiben wir beide Konstitutionsformeln in üblicher Weise für die zweite Stufe der Dissociation:

Maleïnsäure	Fumarsäure
$H-C-COO-$	$H-C-COO-$
$\Vert$	$\Vert$
$H-C-COO-$	$-OCO-C-H$

so sehen wir, dass die beiden negativen Ladungen bei der ersten Säure sich sehr viel näher, als bei der zweiten kommen, und somit die zweite Stufe der Dissociation bei der Fumarsäure sehr viel leichter eintreten muss, als bei der Maleïnsäure.

Es erhebt sich nun die Frage, auf welche Weise die Konstanten beider Dissociationszustände numerisch zu bestimmen sind. Die des ersten ergeben sich, wie früher erörtert, wenn man auf molekulare Mengen zweibasischer Säuren die Dissociationsformel für binäre Elektrolyte anwendet. Die Dissociation der zweiten Stufe ist bei den Lösungen der freien Säuren durch den Umstand sehr behindert, dass eines der Dissociationsprodukte dieser Stufe, der Wasserstoff, bereits von der ersten Stufe her in erheblicher Menge in der Flüssigkeit vorhanden ist, und somit das andere Produkt, das zweibasische Ion $\overline{\overline{R}}$, nur in entsprechend geringerer Menge zur Abspaltung gelangen kann. Die Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit ist in diesem Falle somit ein ziemlich unempfindliches Hilfsmittel, und die Deutung ihrer Ergebnisse ist schwierig.

Um dem letztgenannten Umstande abzuhelfen, liegt es nahe, die von der Dissociation erster Stufe herrührenden Wasserstoffionen da-

[1]) Journ. f. pr. Ch. **32**, 361, 1885.

[2]) Abh. d. Ges. d. Wiss. **15**, Nr. 2, S. 197.

durch zu vermeiden, dass man sie durch andere Ionen ersetzt, d. h. dass man statt der freien Säuren ihre sauren Salze untersucht. Dann erfolgt die erste, schon bei mässiger Verdünnung fast vollständige Dissociation in Metall und den Rest $\overline{RH}$, und die Dissociation dieses Restes, der identisch ist mit dem Reste von der ersten Dissociation der freien Säuren, kann ohne Beeinträchtigung durch die Gegenwart des Wasserstoffs vor sich gehen und wird, soweit man es voraussehen kann, nach den gewöhnlichen Gesetzen erfolgen.

Man könnte auch diesen Verlauf mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit verfolgen, und dass sich hierbei die zu erwartenden Ergebnisse zeigen, geht aus Messungen an den sauren Salzen der Fumar- und Maleïnsäure hervor, die in letzter Zeit von D. Berthelot[1]) veröffentlicht worden sind, allerdings ohne dass derselbe sie richtig zu deuten gewusst hätte. Die Leitfähigkeiten sind (KCl in 100 l = 100 gesetzt)

v	μ_1	μ_2
300	91·8	82·2
900	110·7	87·7
3000	151·5	100
6000	181·8	114

μ_1 bezieht sich auf das saure Kaliumfumarat, μ_2 auf das Maleïnat; v ist die Verdünnung. Da die Wanderungsgeschwindigkeit der vorhandenen isomeren Ionen nach dem von mir gefundenen Gesetz als gleich anzusehen ist, so geht mit Sicherheit aus den Zahlen hervor, dass bei dem sauren Fumarat eine erheblich vollständigere Dissociation des Restes $\overline{RH}$ stattfindet, als beim Maleïnat, wie das zu erwarten war.

Indessen ist es auch in diesem Falle sehr schwierig, die Anteile, welche die vier verschiedenen Ionen, $\overline{RH}$, $\overline{\overline{R}}$, $\overset{+}{H}$ und $\overset{+}{K}$ mit ihren entsprechend verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeiten an der gesamten Leitfähigkeit nehmen, voneinander zu sondern, und wir müssen uns nach anderen Mitteln umsehen, um einen oder den anderen Bestandteil einzeln zu messen. Ein solches besitzen wir in der eben so merkwürdigen wie allgemeinen Fähigkeit der Wasserstoffionen zu katalytischer Wirkung. Es lässt sich gegenwärtig allgemein aussprechen, dass jedes chemische System, welches fähig ist eine andere, stabilere Gleichgewichtslage anzunehmen, durch die Gegenwart von Wasserstoffionen bei diesem Übergange beschleunigt wird, und wir kennen eine Anzahl von derartigen Reaktionen, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers, welche überhaupt erst durch die Gegenwart von Wasserstoffionen, d. h. freier

---

[1]) A. ch. ph. (6) **23**, 63. 1891.

Säuren, hervorgerufen werden, und in erster Linie proportional der Konzentration derselben verlaufen. Andere Ionen bringen diese Wirkung nicht hervor, und so ist in der That die Inversion des Rohrzuckers ein Mittel, in dem Gemenge der verschiedenartigen Ionen, welche in der Lösung eines sauren Salzes vorhanden sind, die Zahl der Wasserstoffionen, und somit den Dissociationszustand des Restes $\overline{RH}$ zu bestimmen.

Die erforderlichen Untersuchungen zur Anwendung dieses Verfahrens sind soeben in meinem Laboratorium im Gange, und es wird seinerzeit über die Ergebnisse derselben berichtet werden. Hier seien noch einige Erörterungen allgemeinen Charakters angeschlossen.

Die vorstehend als Konsequenz der Dissociationstheorie entwickelte Anschauung von dem Zustande der sauren Salze in wässeriger Lösung, nach welcher dieselben die Ionen $\overset{+}{M}$, $\overline{RH}$, $\overset{+}{H}$ und $\overset{=}{R}$ enthalten, wo M ein einwertiges positives, $\overset{=}{R}$ ein zweiwertiges negatives Ion darstellen (wozu noch die nichtdissociierten Komplexe MHR kommen), steht noch in einigem Gegensatze zu der seit Graham's Diffussionsversuchen herrschenden Anschauung, dass die sauren Salze durch das Wasser teilweise in neutrale Salze und freie Säuren gespalten würden. Da aber eine Lösung des neutralen Salzes wesentlich aus Ionen 2 $\overset{+}{M}$ und $\overset{=}{R}$ und die der freien zweibasischen Säure aus Ionen $\overset{+}{H}$ und $\overline{RH}$, sowie 2 $\overset{+}{H}$ und $\overset{=}{R}$ besteht, wozu noch die nichtdissociierten Komplexe MHR, sowie H^2R und M^2R kommen, so liegt im Sinne der Dissociationstheorie ein Unterschied beider Auffassungen bezüglich der Ionen überhaupt nicht vor, sondern nur einer bezüglich der nicht dissociierten Molekeln, indem nach der zweiten noch die nicht dissociierten Molekeln von freier Säure und neutralem Salz in der Lösung vorhanden sein sollten, während nach der ersten zunächst kein Grund zur Annahme der Existenz dieser Molekeln vorzuliegen scheint. Beachtet man nun aber, dass die nach der zweiten Annahme vorhandenen nichtdissociierten Molekeln H^2R und M^2R sich nach der Formel $H^2R + M^2R = 2HMR$ umsetzen können, während die nach der ersten Annahme allein vorhandenen Molekeln HMR der Reaktion $2HMR = H^2R + M^2R$ unterliegen können, so sieht man, dass das schliessliche Resultat in beiden Fällen dasselbe sein wird: es werden sich alle zwischen den vorhandenen Ionen möglichen Verbindungen in Verhältnissen bilden, welche von den Dissociationskoëffizienten der fraglichen Stoffe und der Konzentration der vorhandenen Ionen abhängen. Soviel sich bisher absehen lässt, ist zu vermuten, dass in dem gegebenen Falle die Molekeln H^2R und M^2R

nur in sehr geringer Zahl sich bilden werden, so dass man bei einigermassen verdünnten Lösungen sie vernachlässigen kann. Indessen ist es noch nicht möglich, hier sichere Behauptungen aufzustellen, da uns die numerischen Werte der massgebenden Dissociationskoëffizienten noch völlig unbekannt sind.

Das Ergebnis, zu dem die Dissociationstheorie führt, ist indessen nicht überall mit dem der älteren Anschauung gleich zu setzen. Denn die entscheidende Rolle spielt bei den „sauren“ Eigenschaften der sauren Salze nicht die freie Säure, welche nach der älteren Anschauung vorhanden sein soll, sondern statt derselben der Rest $\bar{R}H$. Wären die älteren Anschauungen richtig, so müsste im allgemeinen ein saures Salz um so mehr in neutrales Salz und freie Säure gespalten sein, je schwächer die Säure ist, und es müssten sich die sauren Eigenschaften der sauren Salze zweibasischer Säuren in dieselbe Reihe ordnen, wie die der freien Säuren selbst. Sind dagegen die neueren Anschauungen begründet, so werden die sauren Eigenschaften der Reste $\bar{R}H$ ganz wesentlich davon abhängen, wie nahe oder fern die beiden negativen Ladungen sind, und die entsprechende Konstitution der Säure entscheidet über die sauren Eigenschaften der sauren Salze. Die eben im Gange befindlichen Untersuchungen werden bald eine Entscheidung der Frage herbeiführen, soweit eine solche nicht schon durch die oben erörterten Verhältnisse der Fumar- und Maleïnsäure erfolgt ist.

Ein zweiter Punkt betrifft einen Einwand, den zwar nicht andere, wohl aber ich selbst mir häufig gegen die Dissociationstheorie gemacht habe. Wir wissen, dass Chlor, Hydroxyl, Cyan und ähnliche Substituenten, welche selbst als negative Ionen auftreten können, einen deutlichen negativmachenden Einfluss auf Komplexe ausüben, in denen sie nicht als Ionen vorhanden sind, so ist Chlor-, Oxy- und Cyanessigsäure bedeutend stärker, als Essigsäure selbst. Da nun die stärkere Säure stärker dissociiert ist, so heisst dies, dass nach der Aufnahme dieser „negativen“ Substituenten der positive Wasserstoff an dem Komplex nicht, wie man erwarten sollte, fester, sondern im Gegenteil weniger fest hafte, und zwar um so weniger fest, je negativer der Substituent ist. Dies sieht wie ein völliger Widerspruch aus.

Die Auflösung dieses Widerspruches liegt in der Erkenntnis, dass die Bezeichnung der erwähnten Substituenten als negativer Stoffe nicht gerechtfertigt ist. Wie schon erwähnt, kennen wir Elemente und Radikale nur als Ionen im elektrisch geladenen Zustande, die elektrische Ladung und der Ionenzustand sind untrennbar. Ist somit Chlor als Substituent im Radikal der Essigsäure vorhanden, so ist es kein Ion,

daher nicht elektrisch geladen und folglich auch nicht negativ. Wohl aber lehrt die Erfahrung, dass die grosse Neigung des Chlors, sich negativ zu laden und somit als negatives Ion aufzutreten, ihre Wirkung nicht auf das Chloratom allein beschränkt, sondern auch bis zu einer gewissen Ausdehnung sich anderen Atomen mitteilt, mit denen das Chlor zu einer Molekel verbunden ist. Die Wirkung des Chlors (und der analogen Substituenten) besteht also in diesem Falle nicht darin, dass es eine negative elektrische Ladung in die Molekel mitnimmt, sondern dass es der Molekel eine erhöhte Tendenz, sich negativ zu laden, mitteilt. Diese negative Ladung kann aber nur durch Abspaltung eines positiven Ions erlangt werden, und so kommt es, dass der Eintritt dieser sogenannten negativen Substituenten den positiven Wasserstoff nicht fester, sondern weniger fest haften macht. Diese Betrachtung lehrt zugleich, warum die Gegenwart eines abspaltbaren Wasserstoffatoms in der Molekel eine unumgängliche Notwendigkeit ist, damit eine solche, welche im übrigen negativ machende oder negativierende Bestandteile enthält, als Säure wirken: dieselbe kann nur dann in ein negativ geladenes Ion übergehen, wenn in ihr ein Atom oder Radikal vorhanden ist, welches sich als positiv geladenes Ion abspalten kann.

Leipzig, physikal.-chem. Laboratorium, Mai 1891.

Studien zur Energetik.

Von

W. Ostwald.

(Aus den Berichten der math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften vom 8. Juni 1891.)

Einleitung.

Die Forderung, dass die gesamte Physik und Chemie zum Zwecke wissenschaftlicher Rationalisierung „auf Mechanik zurückzuführen“ sei, ist so oft und von so hochstehender Seite ausgesprochen worden, dass es wunder nehmen muss, wie trotz der allgemeinen Anerkennung dieser Forderung und trotz der Bestrebungen zahlreicher und bedeutender Forscher, sie zu erfüllen, in dieser Richtung kein verhältnismässiger Erfolg zu verzeichnen ist. Während beispielsweise die Thermodynamik, so lange sie innerhalb des ihr eigentümlichen Begriffsumfanges mit Temperatur, Entropie etc. operiert, die wichtigsten Ergebnisse aufzuweisen hat, sind die Versuche, die thermischen Erscheinungen mittelst der kinetischen Hypothese als mechanische darzustellen, von so geringem Erfolge begleitet gewesen, dass man unter anderem nicht einmal eine einwurfsfreie mechanische Deutung des Temperaturbegriffes hat finden können.

Mit diesem Umstande trifft ein zweiter von ähnlichem Charakter zusammen. Nach dem Vorgange von Gauss, welcher die mechanischen Wirkungen des Magnetismus in den Faktoren Zeit, Raum und Masse allgemein ausdrücken lehrte, hat sich allmählich ein „absolutes Masssystem“ entwickelt, welches nach der oft ausgesprochenen Absicht seiner gegenwärtigen Vertreter den Zweck hat, alle Grössen der Physik auf dieselben drei Einheiten zurückzuführen. Auch dieser Versuch, die Begriffe der Mechanik über die gesamte Physik auszudehnen, hat nicht zu dem erwarteten Ergebnisse geführt, indem sich die Forderung, die mechanischen „Dimensionen“ für bestimmte Begriffe, z. B. wieder den der Temperatur, aufzufinden, als unausführbar erwies. Selbst in dem Gebiete, in welchem in neuerer Zeit das „absolute“ Masssystem zu absoluter Herrschaft gelangt ist, in der Elektrizitätslehre, ist die mechanische

Definition der fraglichen Grössen keine eindeutige. Wir besitzen ein elektrostatisches und ein elektromagnetisches „absolutes System“, deren Einheiten, obwohl mechanische, ganz verschieden sind, und ausserdem sind, wie Hertz[1]) gezeigt hat, noch zwei andere Systeme möglich, welche gleiche Rechte darauf besitzen, in demselben Sinne als absolute Systeme angesehen zu werden, wie die gebräuchlichen. Giebt es also z. B. für eine elektromotorische Kraft vier voneinander verschiedene Einheitswerte von gleichem Range, so ist dies ein Zeichen, dass eine eindeutige mechanische Definition sich nicht als möglich herausgestellt hat.

Noch nach einer anderen Richtung scheint mir die Forderung, die Naturerscheinungen auf Mechanik zu reduzieren, zu unnötigen Hypothesen geführt zu haben. Nachdem man vermöge des Prinzips der lebendigen Kräfte eingesehen hatte, dass die Summe von Bewegungs- und Distanz-Energie in einem abgeschlossenen Gebilde konstant bleibt, und für das Element der letzteren den Ausdruck $f dl$, wo dl die Änderung der Entfernung, f die Kraft ist, in Betracht zog, ergab sich der Nachweis, dass die Kraft in der Verbindungslinie der beiden betrachteten Punkte „wirken müsse“. Die Deutung, dass für diese Form der räumlichen Energie „Centralkräfte“ sich ergeben, führte, da man andere Formen der Raumenergie zu betrachten nicht gewohnt war, zu dem Ergebnis, dass alle Raumenergie sich in Form von Centralkräften bethätigen müsse, und dass somit alle Energie, die nicht kinetische ist, sich auf diese Form müsse reduzieren lassen. Diese Anschauung, welche offenbar den Gegenstand nicht erschöpft, ist ausserordentlich verbreitet; es gilt als ein so selbstverständliches Axiom, dass alle Naturerscheinungen auf Kräfte, die zwischen Punkten wirken, sich müssten zurückführen lassen, dass diese Form der Betrachtung überall ohne jede Untersuchung, ob sie zulässig sei, angewendet wird. Die „Molekularkräfte“ gehören zum unentbehrlichsten Rüstzeug der heutigen Physik und Chemie, ohne dass man sagen könnte, dass sie diese ausserordentliche Bevorzugung durch entsprechende Ergebnisse gelohnt hätten.

Diese Widersprüche zwischen einem allgemein anerkannten Postulat und den Ergebnissen bei dem Versuch, es zu erfüllen, lassen vermuten, dass die Erfüllung auf einem falschen Wege gesucht worden ist. Unter dem Einfluss der imposanten Erfolge, den die mechanischen Begriffe in der Darstellung der allgemeinsten kosmischen Verhältnisse haben erreichen lassen, hat man das Gebiet derselben über die ganze Physik ausdehnen wollen, und ist dabei gescheitert. Ist es sonach nicht

---

[1]) Wied. Ann. **24**, 114. 1885.

möglich gewesen, die speziellen Begriffe dieses entwickeltsten Teiles der Physik auf das Gesamtgebiet zu übertragen, weil jeder andere Teil die Bildung besonderer Begriffe beansprucht, so ist es notwendig, auf einen allgemeineren Ausgangspunkt zurückzukehren und in der Anwendung der Methode in der Bildung und Verknüpfung der allgemeinen Begriffe, welche in der Mechanik zu so schönen Erfolgen geführt hat, die Erfüllung jener Forderung zu suchen, die Physik auf Mechanik zurückzuführen. Man hat mit anderen Worten in den übrigen Gebieten der Physik die Begriffe aufzusuchen oder zu bilden, welche den wichtigen mechanischen Begriffen entsprechen, und die Formen zu ermitteln, welche die für die Mechanik gültigen allgemeinen Prinzipien annehmen müssen, um auf die Gesamtheit aller physikalischen Begriffe anwendbar zu sein.

Als umfassendster und wichtigster Allgemeinbegriff, welcher sich zunächst in der Mechanik entwickelt hatte, und durch seine Übertragung auf die allgemeine Physik dieser ihren grössten prinzipiellen Fortschritt seit Galilei und Newton ermöglicht hat, ist der der Energie anzusehen. Es wird ganz allgemein anerkannt, dass der Satz von der Erhaltung der Energie als Grundlage der gesamten Physik, einschliesslich der Chemie, zu dienen habe, auch findet man ihn in den einzelnen Gebieten in mannigfaltigster Weise angewendet. Doch wird in dieser Richtung gewissermassen eine Art Raubbau getrieben, indem man zwar überall, wo sich die entsprechenden Beziehungen der Forschung darbieten, das Prinzip zur Anwendung bringt, dagegen aber wenig Sorgfalt auf die allgemeine Klarstellung des Prinzipes, seiner Bedeutung und seines Umfanges verwendet. So durchdringt allerdings das Energieprinzip immer mehr und mehr die gesamte Physik, zu einer Energetik, einer Lehre von der Energie als solcher, ist trotzdem kaum ein Anfang gemacht worden.

Es wird deshalb als eine nähere Aufgabe der Wissenschaft zu bezeichnen sein, die verschiedenen Energieformen für sich zu untersuchen, um deren besonderes Verhalten zu erkennen und zur Aufstellung der nötigen Gleichungen zu benutzen. Hierdurch wird der ausserordentlich leicht in die Irre führende Notbehelf, für die Beschaffenheit eines mit bestimmten Energiearten ausgestatteten Systems ein aus Punkten und Kräften konstruiertes Schema zu setzen, um aus dessen Verhalten Rückschlüsse auf das Verhalten jenes Systems zu ziehen — ein Umweg, den die heutige Physik, wie es scheint, in vielen Fällen noch für unvermeidlich hält — unnötig gemacht, und die Physik von einer Hypothese befreit, die im Gegensatze zu dem eigentlichen

Zwecke der Hypothesen die Forschung nicht sowohl erleichtert, als erschwert hat.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dass die wichtigste Aufgabe der messenden Wissenschaften zur Zeit die allseitige Durcharbeitung des Energiebegriffes ist. Denn ausser den allgemeinen Anschauungsformen des Raumes und der Zeit ist die Energie die einzige Grösse, welche allen Gebieten gemeinsam ist. Die wechselseitige Umwandlung der verschiedenen Energieformen ist das einzige Band, welches Wärme- und Elektrizitätslehre, Chemie und Mechanik vereinigt; ohne diese blieben sie alle einflusslos und unabhängig nebeneinander bestehen.

Es liegt deshalb nahe, in der Energie ein reales Wesen, nicht nur eine mathematische Abstraktion zu sehen. Vor vier Jahren habe ich diesen Gedanken bei Gelegenheit meiner Leipziger Antrittsvorlesung betont[1]), ohne damals mir dessen bewusst zu sein, dass derselbe schon lange vorher von dem Entdecker des Energieprinzipes, J. R. Mayer, in unzweideutigster Weise in seiner ersten kurzen Abhandlung ausgesprochen war[2]), und dass im Jahre 1885 Tait[3]) denselben Gedanken mit dem charakteristischen Hinweis auf den Verkaufs- und Kaufwert der Energie betont hatte. Bisher bin ich indessen noch so weit in den gebräuchlichen Vorstellungen von der Realität der Materie befangen gewesen, dass ich höchstens der Energie eine gleichberechtigte Stellung als „Substanz" neben der Materie anzuweisen wagte. Meine inzwischen begonnenen eingehenderen Untersuchungen über die Eigenschaften und das Wesen der Energie haben mich indessen weiter geführt. Je mehr ich mich mit letzteren vertraut machte, um so deutlicher stellte sich heraus, dass die Materie nichts ist, als ein Komplex der Energiefaktoren, welche die Eigenschaft besitzen, untereinander proportional zu sein. In der That erweisen sich die traditionellen Grundeigenschaften der Materie als Faktoren oder, wenn man will, Ausdrucksformen der Energie. So ist die Masse die Kapazität für kinetische, die Schwere die Intensität der Raumenergie; die Undurchdringlichkeit, d. h. das Volum, die Kapazität für Volumenergie und so fort. Auf diese Weise verschwindet bei eindringender Forschung die Materie mehr und mehr hinter der Energie, und letztere vertauscht unwiderstehlich die frühere untergeordnete oder höchstens gleichberechtigte Stellung mit der unbedingtesten Vorherrschaft.

[1]) Die Energie und ihre Wandlungen. Leipzig, W. Engelmann. 1887.
[2]) Lieb. Ann. 42, 239. 1842.
[3]) Eigenschaften der Materie, deutsche Ausgabe. Wien 1888, 3.

Wenn ich auch die Begründung dieses Ergebnisses, welches als Zielpunkt der nachstehenden Untersuchungen zu bezeichnen ist, bis zur Darlegung der entsprechenden Einzelheiten verschieben muss, so kann ich doch vielleicht jetzt schon darauf hinweisen, dass speziell in der Mechanik der Energiebegriff unwiderstehlich, wenn auch den Forschern vielfach unbewusst, sich bereits seine herrschende Stellung errungen hat. Die grossen Prinzipien der Mechanik, wie sie von Bernoulli, Lagrange und Hamilton formuliert worden sind, haben keine andere Bedeutung, als die, dass sie Ausdrucksformen des Energieprinzipes, speziell bezüglich des Verhältnisses zwischen kinetischer und Distanzenergie sind.

Hier gelangen wir wiederum zum Ausgangspunkte unserer Betrachtungen zurück. Die Aufgabe, für die gesamten messenden Wissenschaften allgemein gültige regulative Sätze zu finden, welche denselben Charakter besitzen, welchen jene Sätze für die Mechanik haben, ist es, die an Stelle der Aufgabe, für die übrigen Gebiete der Physik und der Chemie eine Darstellung mittelst der Begriffe der Mechanik, d. h. eine mechanische Abbildung zu finden, zu treten hat. Und es kann keinem Zweifel unterworfen sein, dass, wenn solche Sätze existieren, sie einzig auf dem Gebiete der Energetik zu finden sind, da die Energie der einzige Begriff ist, welcher neben den Anschauungsformen des Raumes und der Zeit allen Gebieten gemeinsam ist.

Geht man von dem Bernoulli-Lagrange'schen Prinzip der „virtuellen Geschwindigkeiten", welches rationeller als das Prinzip der virtuellen Arbeiten zu formulieren ist, aus, so ergiebt sich die Erweiterung auf das Gesamtgebiet der Physik und Chemie in folgender Gestalt:

Damit ein beliebige Energieformen enthaltendes Gebilde sich im Gleichgewicht befindet, ist notwendig und zureichend, dass bei jeder mit den Bedingungen des Gebildes verträglichen Verschiebung desselben die Summe der entstehenden und verschwindenden Energiemengen gleich Null ist [1]).

Soweit ich es bisher übersehen kann, enthält dieser Satz in der That die Theorie sämtlicher Gleichgewichtszustände und gestattet, in kürzester Form die Bedingungsgleichungen zu finden, wenn die Beschaffenheit des Gebildes und die Art der in demselben vorhandenen Energien gegeben ist. Ein Beweis in Gestalt einer Ableitung aus anderen Sätzen kann für denselben naturgemäss nicht gegeben werden,

---

[1]) Die zum Verständnis und Gebrauch dieses Satzes erforderlichen Erläuterungen werden in späteren Abhandlungen zur Sprache gelangen.

da er als zunächst allgemeinster Satz keinen über sich hat, aus dem er abgeleitet werden könnte. Dagegen wird es meine Aufgabe sein, an einer Reihe von Beispielen die Art seiner Anwendung und die Richtigkeit der Ergebnisse nachzuweisen, zu denen man durch ihn gelangt, wobei sich andererseits das Material zu einem Urteil über seine Bedeutung für Lehre und Forschung von selbst ergeben wird.

Ferner sei bemerkt, dass der fragliche Satz nicht als überhaupt, sondern nur zur Zeit allgemeinster Ausdruck unserer Kenntnis über das Geschehen der natürlichen Dinge hingestellt werden soll. Wenn auch die Umkehrung desselben, dass kein Gleichgewicht stattfindet, wenn die Summe der bethätigten Energien nicht gleich Null ist, sich von selbst ergiebt, so bleibt noch übrig, allgemein zu bestimmen, was in solch einem Falle geschieht, und in welchem Masse. Diese Fragen sollen erst später allgemein behandelt werden, wenn auch eine gelegentliche Berührung derselben schon jetzt nicht zu umgehen sein wird.

Was die Geschichte dieses Satzes anlangt, so lässt sich die Benutzung desselben in bestimmten Fällen bereits mehrfach nachweisen. So spielt derselbe in der fundamentalen Arbeit von W. Gibbs[1]) eine ganz wesentliche Rolle, und ebenso ist er implizite bei den Untersuchungen von Helmholtz über die Thermodynamik chemischer Vorgänge[2]) vorausgesetzt. Doch wüsste ich in der mir bekannten Literatur keinen Ausspruch anzugeben, durch welchen die Existenz eines derartigen ganz allgemeinen Satzes festgestellt, oder sein Inhalt angegeben würde.

Zum Schluss dieser einleitenden allgemeinen Bemerkungen möchte ich noch eine persönliche anfügen. Von Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Vorgänge ausgehend bin ich stufenweise zu weiteren und weiteren Fragen geführt worden, die mich zu einer Bethätigung in Gebieten zwingen, mit deren Hilfsmitteln durch Einzelforschungen ich vertraut zu werden früher keine Gelegenheit gehabt habe. Ich bin mir daher dessen lebhaft bewusst, dass die nachstehenden Darlegungen vielfach die Schwierigkeiten erkennen lassen werden, mit denen ich in der Handhabung jener Hilfsmittel zu kämpfen habe. Wenn ich Nachsicht beanspruche, so ist es in Bezug auf die hieraus entspringende Ungelenkigkeit der Darstellung und Entwickelung. Im übrigen habe ich nicht vermeiden können, so vielfach mit den bisher allgemein anerkannten und üblich gewesenen Anschauungs- und Denkgewohnheiten in Widerspruch zu gelangen, dass eine eindringliche

[1]) Conn. Akad. Trans. 3.

[2]) Math. u. naturw. Mitth. d. Berl. Ak. **1**, 7 und 489. 1882; **2**, 373. 1883.

Prüfung meiner Darlegungen von anderer Seite, nachdem ich in diesen Sachen gethan habe, was in meinen Kräften stand, mir als das einzige Mittel erscheint, diese immerhin hinlänglich wichtige Angelegenheit weiter zu fördern.

I. Das absolute Masssystem.

Die Annahme, dass man in den üblichen Einheiten der Länge, Zeit und Masse[1]) alle übrigen Grössen der Physik ausdrücken kann, findet man zwar häufig genug ausgesprochen, sie ist aber dennoch falsch, und eine solche Darstellung ist zur Zeit nicht möglich. Es ist nicht möglich, zu sagen, welchen Wert in Centimetern, Sekunden und Grammen die Temperatur des schmelzenden Eises, die chemische Verwandtschaft zwischen Wasserstoff und Chlor oder die elektrische Spannung eines galvanischen Elementes habe. Zwar im letzteren Falle ist ein „absolutes" System vorhanden, ja es giebt sogar deren zwei, die im Gebrauch sind, und es sind noch zwei weitere möglich[2]), die es nicht sind. Die fragliche Grösse erhält dadurch nicht einen Zahlenwert in den fraglichen Einheiten, sondern deren vier verschiedene, von denen keiner den absoluten Vorzug hat, und somit keiner als „absolut" bezeichnet werden kann. In der That erweist sich bei eindringender Überlegung, dass alle vier elektrischen „absoluten" Systeme spezielle Nebenannahmen enthalten, welche willkürlich und konventionell sind.

Welches ist hiernach denn die eigentliche Bedeutung des absoluten Masssystems und der Lehre von den Dimensionen, welche doch unzweifelhaft sich als in hohem Grade nützlich erwiesen haben? Eine Antwort auf diese Frage finden wir, wenn wir untersuchen, welche Grössen innerhalb der gesamten messenden Wissenschaften allgemeine Bedeutung haben, und welche den einzelnen Gebieten angehören.

Als Grössen von allgemeiner Bedeutung treten uns zunächst die beiden Anschauungsformen unseres Geistes, Raum und Zeit, entgegen. Die Festlegung einer bestimmten Länge, des Centimeters, und einer bestimmten Zeit, der Sekunde, als fundamentaler Einheiten ist keinem Einwande ausgesetzt und muss ohne Vorbehalt gut geheissen werden, denn in den messbaren Formen des Raumes und der Zeit erscheinen uns sämtliche natürlichen Objekte der messenden Wissenschaften.

Nun ergiebt sich aber, dass die beiden Begriffe nicht ausreichen, um die Erscheinungen zu umfassen. Sie reichen nur zur Bildung der abgeleiteten Begriffe der Geschwindigkeit und der Beschleunigung aus,

[1]) Z. B. Herwig, physikal. Begriffe u. abs. Masse. Leipzig 1880, 1.
[2]) Hertz, Wied. Ann. **24**, 114. 1888.

und damit endet ihr Bereich. Es wird daher notwendig sein, eine weitere Grundeinheit oder nach Bedarf deren mehrere zu wählen, und für dieselbe wird das gleiche Kriterium der allgemeinsten Gültigkeit in Anspruch zu nehmen sein, wie für Zeit und Raum.

Zwei Grössen sind es, welche sich hier zunächst darbieten, und welche der genannten Bedingung zu genügen scheinen: die Masse und die Energie. Von beiden ist bisher nur die erste benutzt worden; welches Recht sie auf diesen Vorzug besitzt, soll alsbald untersucht werden, doch muss wohl zuerst die Nennung der Energie an dieser Stelle gerechtfertigt werden. Denn diese Grösse ist in unserer Zeit noch den meisten ein blosser mathematischer Begriff, eine auf bestimmte Weise definierte Funktion, welche hauptsächlich die Eigentümlichkeit hat, ihren Zahlenwert bei vorkommenden inneren Änderungen beizubehalten. In dieser Eigenschaft aber liegt zunächst ihre Berechtigung, hier genannt zu werden. Denn da die verschiedenen Gebiete der Physik durch die besondere Energieform, welche in ihnen zur Sprache kommt, charakterisiert werden, so bildet das Gesetz von der Erhaltung der Energie allerdings eine unzweifelhafte zahlenmässige Verbindung zwischen diesen verschiedenen Gebieten, eignet sich deshalb jedenfalls dazu, dieselben miteinander rechnerisch zu verknüpfen.

Bei genauerer Betrachtung ergiebt sich aber weiter, dass die Energie nicht nur ein Hilfsmittel derartiger Verknüpfung darstellt, sondern das einzige, dass mit anderen Worten der zu diesem Zweck bisher benutzte Begriff der Masse seinen Zweck nicht erfüllt. In der That kennen wir in den elektrischen und magnetischen Erscheinungen Vorgänge, welche den beteiligten Massen in keiner Weise proportional sind und deshalb auch nicht für sich mit deren Hilfe rechnerisch fixiert werden können.

Die gebräuchliche Definition der Masse bringt dieselbe mit dem Begriff der Kraft in eine wechselseitige Beziehung, vermöge deren der eine nur mit Hilfe des anderen und umgekehrt definiert werden kann. Untersucht man die in Betracht kommenden Vorstellungen genauer, so findet man sie aus zwei voneinander verschiedenen Gebieten entnommen, dem der lebendigen Kraft oder kinetischen Energie (wofür ich in der Folge Bewegungsenergie sagen werde) und dem der potentiellen Energie (die zweckentsprechender Distanzenergie zu nennen ist). Thatsächlich gehört der Begriff der Masse nur dem Kreise der kinetischen Energie an, und der Kraftbegriff ist nur herbeigezogen, um mit seiner Hilfe das Mass für die kinetische Energie festzustellen. Man hätte eben so gut für diesen Zweck jede andere Form der

Energie benutzen können, und brauchte im Grunde überhaupt keine andere.

Es soll hier schon vorausgenommen werden, dass jede Energiegrösse sich als ein Produkt zweier Faktoren darstellen lässt, von denen der eine nach dem Vorgange von W. Gibbs und Helm die Intensitätsgrösse genannt werden soll, während ich für den anderen die Bezeichnung als Kapazitätsfaktor vorschlage. Aus der Formel für den Wert der Bewegungsenergie $m\frac{v^2}{2}$ geht dann unmittelbar die Definition der Masse m als des Kapazitätsfaktors derselben hervor: Masse ist die Kapazität eines Objektes für Bewegungsenergie.

Die Masse hat die sehr bemerkenswerte Eigenschaft, dass gewisse Faktoren anderer Energieformen derselben proportional sind, so dass man unter Vernachlässigung des Proportionalitätskoëffizienten auch die entsprechenden Eigenschaften als durch die Masse als solche bestimmt angesehen hat. Hierzu gehört z. B. die Intensität der Schwere oder das Gewicht der betreffenden Objekte. Doch ist es bald ersichtlich und wird später noch eingehend dargelegt werden, dass es sich hier um die Proportionalität zweier Grössen handelt, zwischen denen ein kausaler Zusammenhang bisher nicht aufgedeckt worden ist, und von denen keine daher als die primäre der anderen gegenüber bezeichnet werden darf.

Da man mit Hilfe der Masse, der Zeit und des Raumes die kinetische Energie definieren kann, so hat man nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie in dieser auch gleichzeitig das Mass aller anderen Energieformen. Indem man nun an letzteren die durch ihre Natur gegebene Zerfällung in Faktoren vornehmen kann, so lässt sich, wenn einer der Faktoren eine Funktion von Zeit und Raum allein ist, auch der andere Faktor als Funktion von Zeit, Raum und Masse darstellen, d. h. es lassen sich seine Dimensionen in diesen Einheiten angeben. Nun sind die in der Physik gebrauchten Grössen, wenn sie nicht Energien oder deren Faktoren sind, sämtlich mehr oder weniger einfache Raum- und Zeitfunktionen derselben. Mit Hilfe der Einheiten von Zeit, Raum und Masse lassen sich somit die Grössen, welche sich um die oben bestimmten Gebiete gruppieren, und die, wie sich bald erweisen wird, auf Funktionen der kinetischen und der sogenannten potentiellen Energie sich beschränken, eindeutig definieren, weitere aber nicht.

Zu den übrigen Gebieten der Physik giebt es nur eine einzige Beziehung, die durch das Gesetz von der Erhaltung der Energie. Die

Energie ist neben den allgemeinen Anschauungsformen Raum und Zeit das einzige, was über alle Gebiete ohne Ausnahme quantitativ gleich bleibt, und sie ist gleichzeitig dasjenige, was bei der Beziehung des einen Gebietes auf das andere in Frage kommt. In der That hat auch das bisherige System der sogenannten absoluten Messungen praktisch wie wissenschaftlich keinen anderen Zweck, als für die Mengeneinheit der Energie in ihren verschiedenen Formen ein einheitliches Mass festzusetzen. Ohne dass man sich dieses Zweckes klar bewusst war, hat man sich von demselben stets leiten lassen, und trotz der prinzipiell verfehlten Weise, die einzelnen Grössen der anderen Gebiete durch mechanische Beziehungen unter willkürlicher Vernachlässigung vorhandener Konstanten zunächst zu definieren, hat man doch nie versäumt, die anderen Grössen so zu bestimmen, dass sich die Einheit der Energie als Funktion der angenommenen Einheiten gleich der durch die Einheiten der Zeit, des Raumes und der Masse bestimmten Einheit der kinetischen Energie ergab.

Daraus ergiebt sich, dass das einzige zur Zeit mögliche allgemeine System von Einheiten das aus Raum, Zeit und Energie zusammengesetzte ist. Zwar kann man innerhalb eines jeden durch eine gegebene Energieform bestimmten Gebietes drei beliebige, auseinander nicht ableitbare Grössen zur Grundlage eines Masssystems benutzen. Stellt man aber die Anforderung, dass dieselben Einheiten auch in den anderen Gebieten Geltung haben sollen, so erweist sich zunächst die Wahl des Raumes und der Zeit (oder einer dieser Grössen und einer Funktion beider, wie z. B. Geschwindigkeit) als der gemeinsamen Anschauungsformen als notwendig, und als einziger weiterer Begriff, welcher in allen Gebieten Geltung hat, bleibt nur noch die Energie übrig. Es ist also diese Trias zwar für begrenzte Gebiete nicht die einzige mögliche, für die Gesamtheit der Erscheinungen giebt es aber keine andere Kombination als die genannte.

Man hat gelegentlich das System von drei Einheiten auf zwei, und sogar auf eine zu reduzieren gesucht, indem man sich auf gewisse experimentelle Beziehungen gestützt hat. So kann man z. B. den Massenbegriff scheinbar zu einem abgeleiteten machen, wenn man jede derjenigen gleichen Massen, welche in der Entfernung Eins aufeinander vermöge der allgemeinen Gravitation die Beschleunigung Eins ausüben, als Einheit der Masse definiert. Indessen ist dies nur eine scheinbare Vereinfachung. Es wird hierbei im Grunde nichts anderes gethan, als statt der mit Hilfe einer willkürlich gewählten Masse

kinetisch definierten Energieeinheit eine mit Hilfe einer willkürlich gewählten Naturerscheinung statisch definierte Krafteinheit gesetzt. Die Zahl der willkürlichen Bestimmungen wird dadurch aber nicht vermindert. Nimmt man eine zweite Naturerscheinung, die wieder willkürlich zu wählen ist, zu Hilfe, z. B. die Geschwindigkeit des Lichtes, so kann man Raum oder Zeit eliminieren, und behält scheinbar ein einziges Urmass, z. B. eine Länge, übrig. Diese Reduktion auf ein einziges Mass ist aber eben nur scheinbar, denn dasselbe hat nur einen Sinn, wenn man die beiden willkürlichen Naturkonstanten daneben angiebt, mit deren Hilfe die anderen Einheiten eliminiert sind, d. h. es bleiben immer noch drei ursprüngliche Bedingungsstücke übrig.

Die drei Einheiten Raum, Zeit und Energie sind zwar im allgemeinen notwendig zur Definition der physikalischen Grössen, sie sind aber bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft ausser in der Mechanik nicht dazu genügend. Denn durch Verbindung der Raum- und Zeitgrössen mit der Energie erlangt man nur mechanische Begriffe, und in allen anderen Gebieten ist noch etwas Besonderes enthalten, was keiner weiteren Auflösung bisher unterworfen werden konnte. Der einzige Weg, den man hier überall gehen kann, ist der, einen der Faktoren der Energie willkürlich so zweckmässig als möglich in jedem Gebiete zu bestimmen. Dies genügt in allen Fällen, um mit Hilfe von Raum und Zeit sämtliche übrigen Begriffe des fraglichen Gebietes abzuleiten. Für alle Gebiete der messenden Wissenschaften ausser der Mechanik sind also vier Grundeinheiten, nämlich Raum, Zeit, Energie und ein dem Gebiet angehöriger Faktor zu bestimmen; allein in der Mechanik genügen die drei ersten.

Durch die willkürliche Bestimmung jener vierten Grösse geschieht dem allgemeinen Nutzen des absoluten Masssystems kein Abbruch, denn dieselbe berührt in keiner Weise die beim Übergange von einem Gebiet in das andere allein in Frage kommende Einheit der Energie, sondern ist in ihrem Einflusse ausschliesslich auf das fragliche Gebiet beschränkt. Je nach der Art der zu behandelnden Aufgabe wird man diese vierte Einheit in verschiedener Weise wählen; so wird in der Elektrizitätslehre die Einheit der Elektrizitätsmenge mit Rücksicht auf etwaige elektrochemische, elektrostatische, elektrodynamische oder elektromagnetische Beziehungen eben so viele verschiedene Werte erhalten können.

Eine ungemein anschauliche Erläuterung der Vorzüge des hier vorgeschlagenen Systems absoluter Einheiten ergiebt sich, wenn man die Dimensionen der wichtigsten Begriffe der Mechanik in demselben

ausdrückt. Ist t = Zeit, l = Länge, m = Masse und e = Energie, so haben wir zunächst:

	Alte Einheiten	Neue Einheiten
Energie	$[m\, l^2\, t^{-2}]$	$[e]$
Masse	$[m]$	$[e\, l^{-2}\, t^2]$
Bewegungsgrösse	$[m\, l\, t^{-1}]$	$[e\, l^{-1}\, t]$
Kraft	$[m\, l\, t^{-2}]$	$[e\, l^{-1}]$
Oberflächenspannung	$[m\, t^{-2}]$	$[e\, l^{-2}]$
Druck	$[m\, l^{-1}\, t^{-2}]$	$[e\, l^{-3}]$
Effekt	$[m\, l^2\, t^{-3}]$	$[e\, t^{-1}]$

Während, wie das nach dem oben Dargelegten zu erwarten war, die drei ersten aus dem Gebiet der kinetischen Energie genommenen Grössen in beiden Einheiten ein gleiches, nur anders geordnetes Mass der Einfachheit, resp. Komplikation zeigen, stellen sich die Dimensionen der vier anderen (von denen die drei ersten Faktoren die drei Arten potentieller Energie, die vierte eine hochwichtige technische Grösse[1]) bedeutet), nach dem alten System als kompliziert und vollkommen unübersichtlich dar, während sie nach dem neuen System den wesentlichen Charakter der dargestellten Grössen unmittelbar zur Anschauung bringen. Besonders charakteristisch ist, dass die Dimension der Oberflächenspannung, also einer auf eine Fläche bezogenen Grösse, nach dem alten System überhaupt die Längeneinheit nicht enthält, indem das aus der Dimension der kinetischen Energie stammende l^2 durch die Divison mit einer Fläche l^2 zum Verschwinden gebracht wird. Derartige Ausdrücke mit „unterdrückten" Dimensionen sind bei dem neuen System nicht möglich, worin ein weiterer Vorzug desselben liegt.

Ferner gestattet unser neues System uns einen lehrreichen Blick in die Ursachen der Bildung mechanischer Begriffe. Man kann sagen dass dieselben sich unwillkürlich und unbewusst alle so herausgebildet haben, dass sie sich als Quotienten der Energie durch einfache Raum- und Zeitfunktionen darstellen. Zu Zeiten, wo der Energiebegriff dem wissenschaftlichen Bewusstsein völlig fern stand, haben sich jene anderen Begriffe ausgebildet, deren Tafel man vollständig erhält, wenn man die Energiegrösse nacheinander durch eine Strecke, eine Fläche, ein Volum, eine Zeit, eine Geschwindigkeit, ein Geschwindigkeitsquadrat dividiert, wobei sich die Grössen, Kraft, Flächenspannung, Druck, Effekt, Bewegungsgrösse, Masse ergeben. Es ist dies eines der vielen Zeugnisse für die Unwiderstehlichkeit, mit welcher sich die mass-

[1]) Als Einheit derselben dient in der Technik die sog. Pferdekraft.

gebende Stellung dieser Grösse in der Wissenschaft geltend gemacht hat, lange bevor sie den Forschern bewusst war.

Während die Dimensionen der mechanischen Grössen in den alten Einheiten bei ihrer Unübersichtlichkeit doch wenigstens als korrekte bezeichnet werden können, ist auch dies von denen der übrigen, z. B. den elektrischen Einheiten nicht mehr zu behaupten. Am einfachsten übersieht man die Verhältnisse bei dem elektrostatischen System. Hier werden zwei elektrische Massen μ_1 und μ_2 angenommen, welche in der Entfernung l aufeinander wirken. Die Kraft, welche sie aufeinander ausüben, ist nach dem Coulomb'schen Gesetze

$$f = k\frac{\mu_1\,\mu_2}{l^2},$$

wo k die Diëlektrizitätskonstante ist. Indem man nun ohne zureichenden Grund die Dimensionen der letzteren vernachlässigt und sie wie eine reine Zahl behandelt, erhält man $f = \frac{\mu_1\,\mu_2}{l^2}$, und da f die Dimension $m\,l\,t^{-2}$ hat, so folgt für μ die Dimension $m^{\frac{1}{2}}\,l^{\frac{3}{2}}\,t^{-1}$. Trotz der Willkür, welche dieser Bestimmung zu Grunde liegt, und trotz der jeder Deutung unzugänglichen Gestalt des Ergebnisses ist dasselbe allgemein angenommen worden. Dass diese Willkür nirgendwo zu einem Irrtum geführt hat, ist zunächst ein Beweis dafür, dass im System der elektrischen Grössen, soweit man bisher deren Gesetze kennt, ausser den üblichen Fundamentaleinheiten noch eine Grösse willkürlich bestimmt werden kann. Es scheint aber wenig praktisch, die Dimension irgend einer elektrischen Grösse gleich Null zu setzen, wie es in diesem Falle mit der Diëlektrizitätskonstante geschehen ist. Vielmehr wird am wenigsten der künftigen Entwicklung der Wissenschaft präjudiziert, wenn man eine irgendwie definierte elektrische Grösse von genau reproduzierbarem Betrage als neue Grundeinheit einführt und mit Hilfe derselben unter Heranziehung der drei anderen Grundeinheiten die Definition aller übrigen elektrischen Begriffe durchführt, was immer möglich ist.

So können wir z. B. die elektromotorische Kraft eines Daniell-schen Elementes als vierte Grundeinheit wählen. Nennen wir sie ε, so haben wir zunächst, da das Produkt von Elektrizitätsmenge μ und elektromotorischer Kraft die elektrische Energie darstellt,

$$e = \mu\,\varepsilon \text{ und Dim. } \mu = [e\,\varepsilon^{-1}].$$

Eine Stromstärke φ ist eine Elektrizitätsmenge dividiert durch eine Zeit, und hat daher die Dimension $[e\,\varepsilon^{-1}t^{-1}]$, ein Widerstand ist ein

Verhältnis einer elektromotorischen Kraft zu einer Stromstärke, also der Dimension nach $[e^{-1}\varepsilon^{2}t]$, und die Leitfähigkeit der reziproke Wert $[e\varepsilon^{-2}t^{-1}]$. Eine Kapazität endlich ist eine Elektrizitätsmenge, dividiert durch eine elektromotorische Kraft, entspricht also der Formel $[e\varepsilon^{-2}]$.

Umgekehrt können wir irgend eine Elektrizitätsmenge als Einheit bestimmen, z. B. die, welche eine Kugel vom Radius eins in Berührung mit einem Pol des Daniell-Elementes annimmt, wenn der andere Pol zur Erde abgeleitet ist. Nennen wir diese Elektrizitätsmenge μ, so haben wir folgende Dimensionen:

Elektrizitätsmenge	μ	$e\varepsilon^{-1}$
Elektromotorische Kraft	$e\mu^{-1}$	ε
Stromstärke	μt^{-1}	$e\varepsilon^{-1}t^{-1}$
Widerstand	$e\mu^{-2}t$	$e^{-1}\varepsilon^{2}t$
Leitfähigkeit	$e^{-1}\mu^{2}t^{-1}$	$e\varepsilon^{-2}t$
Kapazität	$e^{-1}\mu^{2}$	$e\varepsilon^{-2}$

Weiterhin ist es möglich, statt eines der beiden Faktoren der elektrischen Energie, elektromotorische Kraft oder Elektrizitätsmenge, eine der anderen elektrischen Grössen, wie den Widerstand, die Leitfähigkeit etc. als Grundeinheit zu wählen. Indessen überzeugt man sich alsbald durch einige einfache Rechnungen, dass alle derartigen Systeme zu viel verwickelteren und der Deutung unzugänglicheren Ausdrücken führen, als die oben gegebenen beiden Systeme, welche als gleichwertig zu betrachten sind und die zwischen den bezeichneten Grössen bestehenden Gesetze mit einem Blick erkennen lassen.

Ganz ähnliche Erwägungen, wie für das Gebiet der Elektrizität, lassen sich für das der Wärme anstellen. Der vergeblichen Bemühungen, die mechanische Definition des Temperaturbegriffes zu finden, wurde schon gedacht; trotz der grossen Hochachtung vor absoluten Massen hält man nicht nur an der alten Temperaturskala, sondern sogar an der alten Wärmeeinheit fest. Nun ist einleuchtend, dass letztere bei einer Einreihung der Massgrössen der Wärmelehre in das absolute System fallen muss, denn da die Wärmemenge eine Energiegrösse ist, so kann sie keinen anderen, als den oben bestimmten Wert haben. Dieser beträgt, da eine Gramm-Kalorie gleich der Arbeit von 42400 Centimeter-Grammgewicht ist, 418×10^{6} in absoluten Einheiten. Benutzen wir den schon teilweise üblichen, leider nicht eben wohllautenden Namen Erg für die Einheit der Energie, so würde, um allzu grosse und kleine Zahlen zu vermeiden, ein Megerg oder 10^{6} Erg als praktische Einheit der Wärmemenge zu dienen haben.

Eine Abänderung der üblichen Temperaturskala in Vorschlag zu bringen, wäre nicht zweckmässig. Da uns in der Wärmelehre noch eine Dimension zu wählen frei steht, so ist hierzu in erster Linie die Temperatur geeignet. Dadurch ist der andere (Kapazitäts-) Faktor der Wärmeenergie, die Wärmekapazität, bestimmt, indem sie unter Zugrundelegung des Megerg gleich $\frac{1}{41 \cdot 8} = 0 \cdot 0239$ der gewöhnlichen Einheit wird. Diese Zahl steht an der äussersten Grenze der bekannten auf die Masseneinheit bezogenen Wärmekapazitäten fester oder flüssiger Stoffe, indem Blei 0·031, Wismut 0·031 und Uran 0·028 hat. Ihre allgemeine Benutzung, welcher, wie es scheint, kaum besondere Gründe entgegenstehen dürften, da das mechanische Wärmeäquivalent in Bezug auf die Wärmekapazität des Wassers von Rowland mit aller wünschenswerten Schärfe festgestellt worden ist, würde den Vorteil haben, dass alle Wärmekapazitäten Zahlenwerte grösser als eins besitzen würden.

Sind auf diese Art die beiden Faktoren der Wärmeenergie, die Temperatur und die Wärmekapazität festgelegt, so macht die Ableitung der anderen Grössen, welche sich auf Wärmeleitung und dergl. beziehen, als einfacher Raum- und Zeitfunktionen jener Grössen keine Schwierigkeit mehr. Es ist noch zu bemerken, dass die Wärmekapazität zu der Gruppe der untereinander proportionalen Kapazitätsfaktoren der Energie (s. w. u.) gehört, die man gewohnt ist, als von der Masse abhängig zu betrachten, so dass bei der Definition gewisser Begriffe, wie z. B. der spezifischen Wärme, noch ein Massenfaktor in Frage kommt. Indessen ist dieser letzte Begriff nur aus äusseren Gründen zu seiner gegenwärtigen Stellung gelangt, da bei thermodynamischen Untersuchungen stets unmittelbar die Wärmekapazität des betrachteten Objektes, d. h. das Produkt aus spezifischer Wärme und Masse, benutzt wird, während für die ausserdem noch zur Betrachtung gelangenden stöchiometrischen Beziehungen die Produkte der spezifischen Wärme in die Atommassen, also wieder reine Wärmekapazitäten die Grundlage bilden. Die spezifischen Wärmen sind somit reine Rechnungsgrössen, die nur auftreten, um alsbald wieder eliminiert zu werden.

Was für die Elektrizitäts- und Wärmelehre gilt, lässt sich unter entsprechenden Änderungen auch für alle anderen Gebiete nachweisen. Überall ist noch eine Grösse neben den drei allgemeinen Grundeinheiten frei bestimmbar, und man erhält die einfachsten und übersichtlichsten Formeln, wenn man als vierte Grösse einen der Faktoren der Energie wählt. In den späteren Erörterungen über die Eigenschaften der ver-

schiedenen Formen der Energie werden die einzelnen so erhaltenen Systeme eingehender untersucht werden.

Ein Einwand lässt sich allerdings noch gegen das vorgeschlagene System absoluter Masse in Raum, Zeit und Energie erheben: dass nämlich die Aufbewahrung eines Normalmasses der Energie schwerlich möglich sei. Indessen ist diese Schwierigkeit leicht zu beseitigen. Da wegen der unbegrenzten Umwandlungsfähigkeit der Energie die Festlegung der Einheit derselben in irgend einer Form ausreichend ist, so kann man als solche die Bewegungsenergie wählen, und braucht, da der Geschwindigkeitsfaktor derselben schon ohnedies durch die Einheiten von Raum und Zeit bestimmt ist, nur noch den anderen Faktor, die Masse, festzulegen. Man kann mit anderen Worten das bisherige System von Normalen, den Meterstab und das Kilogramm des Pariser Archivs, sowie die Axendrehung der Erde, unverändert beibehalten, und hat nur in Bezug auf die Form der Anwendung dessen eingedenk zu sein, dass die aufbewahrte Masseneinheit nicht selbst die Grundeinheit ist, wohl aber im Verein mit den anderen Einheiten zur Definition der Grundeinheit der Energie dient. Dadurch ergiebt sich der grosse Vorteil, dass der nach dem neuen System ausgedrückte Zahlenwert mit dem früheren überall zusammenfällt. Das einzige, was sich ändert, und zwar sehr zum Vorteil, ist die Form der Beziehungen.

Über die Farbe der Ionen.

Von

W. Ostwald.

Aus den Abhandl. der K. S. Gesellsch. d. Wissensch. XXXI.

Mit Tafel I und II.

Der von Arrhenius aufgestellte Satz, dass alle Zustandseigenschaften der wässerigen Salzlösungen mit zunehmender Verdünnung und entsprechend zunehmender Dissociation einer Grenze zustreben, in welcher sie vollkommen additiv in Bezug auf ihre Ionen werden, muss naturgemäss auch für die Farbe der Salzlösungen gelten. Ich habe schon wiederholt auf diese Anwendung der Dissociationstheorie hingewiesen [1]) und insbesondere in meinem Lehrbuche gezeigt, dass die bisher bekannten Thatsachen den zu machenden Voraussetzungen gut entsprechen. Da indessen in neuerer Zeit sich mehrfach Unklarheiten über diesen Gegenstand gezeigt haben, auch von verschiedenen Seiten entsprechende Anfragen an mich ergangen sind, so nehme ich Anlass, einige hierhergehörige Überlegungen und Versuche zusammenzustellen.

In einer Salzlösung von endlicher Konzentration sind mindestens drei Arten von Bestandteilen vorhanden, nämlich die unzersetzten Molekeln und die beiden Ionen, und das Absorptionsspektrum einer solchen Lösung wird demnach die (sachgemäss gebildete) Summe von mindestens drei Absorptionsspektren sein, deren Intensität dem Gehalt an jedem der drei Bestandteile proportional ist. Da zudem noch die Möglichkeit festgehalten werden muss, dass der unzersetzte Anteil des Salzes in mehreren verschiedenen Formen (z. B. in Gestalt einfacher und polymerer Molekeln) zugegen sein kann, so ergiebt sich, dass im allgemeinen das Absorptionsspektrum eines Salzes in einer Lösung von endlicher Konzentration eine ziemlich verwickelte Erscheinung sein wird.

Wie in allen anderen Fällen, so gelangt man auch in diesem bei zunehmender Verdünnung zu dem einfachsten Grenzfall, dass die von unzersetzten Molekeln herrührenden Einflüsse verschwinden und nur die von den Ionen herrührenden nachbleiben. Das Spektrum einer sehr ver-

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 601. 1889. — Lehrb. der allgem. Chem. **1**, 470. 1890.

dünnten Salzlösung wird somit die Summe der Spektra der Ionen des Salzes sein (wie dies für Salzlösungen mittlerer Konzentration als Annäherungsregel schon vor 35 Jahren von Gladstone[1]) ausgesprochen worden ist), und vereinfacht man den Fall weiter dahin, dass man eines der beiden Ionen so wählt, dass es in dem untersuchten Gebiet der Wellenlängen keine Absorption ausübt, also farblos ist, so wird die Farbe der sämtlichen Salze mit einem farbigen Ion und beliebigen farblosen Ionen in verdünnten Lösungen identisch die gleiche sein müssen[2]).

Dieses Ergebnis steht in ausgeprägtem Gegensatz zu den Erfahrungen über die Absorptionserscheinungen bei nicht salzartigen Verbindungen. Hier ist es durch die Bemühungen von G. Krüss und anderen[3]) sicher festgestellt, dass jede Veränderung in der Molekel, insbesondere jeder Ersatz von Wasserstoff durch andere Elemente oder durch Radikale alsbald die Absorptionsverhältnisse in bestimmtem Sinne ändert, und dass, wie auch Stenger[4]) noch besonders hervorgehoben hat, Änderungen der Absorption stets mit Änderungen in der Molekularbeschaffenheit parallel gehen. So wandert der im Grün liegende Absorptionsstreif des Rosanilins durch Gelb ins Gelbrot, wenn man die Wasserstoffatome desselben folgeweise durch Methyl oder Phenyl ersetzt, und eine gleiche Änderung zeigt der charakteristische Streif des Fluoresceïns beim Übergang in seine halogenhaltigen Abkömmlinge, die Eosine; weitere Beispiele sind bei den angeführten Verfassern noch zahlreich zu finden. Dass auch Salze solche Verschiedenheiten im nicht dissociierten Zustande aufweisen, ist ebenfalls bekannt. So ist z. B. wasserfreies Kupferchlorid gelbbraun, Kupferbromid schwarzviolett, Kupfersulfat grau. Noch glänzender zeigen sich solche Verschiedenheiten an den komplexen Platincyanürverbindungen; während die Kaliumverbindung fast farblos ist, ist die Magnesiumverbindung dichroitisch purpurrot und grün, die Baryumverbindung gelb und blau u. s. w.

Der oben gezogene Schluss über die Identität der Farbe von verdünnten Lösungen solcher Salze, welche neben dem gleichen farbigen

---

[1]) Phil. Mag. **14**, 418. 1857.

[2]) Es bleibt allerdings noch zu erwägen, ob nicht das farblose Ion entsprechend seinem Einfluss auf den Brechungskoëffizienten des Mediums einen sekundären Einfluss auf die Lage etwaiger Absorptionsstreifen des anderen Ions nach Massgabe der Kundtschen Regel ausüben kann. Doch sind erfahrungsgemäss solche Einflüsse, wenn sie überhaupt vorhanden, jedenfalls ungemein geringfügig, und sollen daher zunächst ausser Betracht bleiben.

[3]) Die vorhandene Litteratur findet sich in einer neuen Abhandlung von E. Vogel, Wied. Ann. **43**, 449. 1891 zusammengestellt.

[4]) Wied. Ann. **33**, 577. 1888.

Ion beliebige farblose (oder relativ schwach gefärbte) Ionen enthalten, scheint nun nach den vorhandenen neueren Angaben sich nicht zu bewähren. G. Krüss teilt[1]) mit, dass zwar Natrium-, Ammonium-, Calcium- und Baryumsalze des Eosins den Absorptionsstreif an derselben Stelle hätten, wie das Kaliumsalz, dass dagegen die Salze der Schwermetalle (welcher, wird nicht angegeben) ihn nach Blau verschoben zeigten. Diese Angabe wiederholt auch O. Knoblauch[2]), wobei er freilich dem Satze zuliebe das Silber den Leichtmetallen angliedert und das Aluminium unter die Schwermetalle versetzt. Da diese Angaben mit anderen Erfahrungen, die ich inzwischen gemacht hatte, im Widerspruch standen, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, sie eingehend zu prüfen. Da bei derartigen Messungen subjektive Täuschungen nicht immer leicht zu vermeiden sind, habe ich neben den Beobachtungen mit dem Auge auch photographische Aufnahmen der zu vergleichenden Spektra gemacht, die in unmittelbar nach den erhaltenen Negativen hergestelltem Lichtdruck dieser Abhandlung beigelegt sind. Das Ergebnis beider Beobachtungsmethoden ist eine völlige Bestätigung der oben erwähnten Schlussfolgerung aus der Dissociationstheorie: die Spektra der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion sind identisch.

Die subjektiven Beobachtungen sind mittelst eines Krüss'schen Universal-Spektralapparates, dessen Konstruktion als bekannt vorausgesetzt werden darf, und zwar unter Anwendung des einfachen Flintglasprismas von 60° ausgeführt worden. Ich gebe in den nachstehenden Tabellen unmittelbar die Ablesungen an der Mikrometerschraube, mittelst deren das Beobachtungsfernrohr bewegt wurde, in ganzen Umdrehungen und den Hundertsteln derselben, die an der Trommel des Schraubenkopfes abgelesen wurden. Damit die Zahlen auf Wellenlängen reduziert werden können, wenn dafür ein Interesse sich einstellen sollte, sind im Nachstehenden die Ablesungen für eine Anzahl bestimmter Linien nebst den entsprechenden Wellenlängen mitgeteilt; ich habe die Reduktion auf Wellenlängen hier unterlassen, um für den Zweck des Vergleiches ein möglichst unberührtes Beobachtungsmaterial zu geben.

Die Einstellungen des Spektrometers waren für die

	Einstellung	Wellenlänge
rote Kaliumlinie	2124	760
rote Lithiumlinie	2305	671
gelbe Natriumlinie	2534	589
grüne Thalliumlinie	2754	535

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 320. 1888.

[2]) Wied. Ann. **43**, 767. 1891.

Es ist bekannt, dass die Einstellung des Spektrometers von der Temperatur in merklichem Grade abhängig ist. In den nachstehend verzeichneten Messungen sind die zusammengehörigen Werte stets unmittelbar hintereinander beobachtet worden, so dass der hieraus entspringende Fehler für den Vergleich nicht in Betracht kommt. Da es sich hier nicht um absolute Bestimmungen handelt, habe ich auch unterlassen, die Lage der Bezugslinien für jede Gruppe von Beobachtungen besonders zu ermitteln.

Die Herstellung möglichst vergleichbarer photographischer Aufnahmen wurde folgendermassen ausgeführt. An das Objektivbrett einer soliden photographischen Camera wurde ein horizontales Brettchen geschraubt, welches das Prisma sowie das aus einem Spektrometer entnommene Spaltrohr nebst Sammellinse trug; das Spektrum wurde mittelst der Hinterlinse eines Aplanats von Suter, deren Brennweite 40 cm betrug, auf die Mattscheibe der Camera geworfen, wo es mittelst der Sonnenlinien scharf eingestellt werden konnte. Das Prisma war ein mit Monobromnaphtalin[1]) gefülltes Hohlprisma von 60° brechendem Winkel und gab ein Spektrum von bedeutender Ausdehnung im Ultraviolett.

Um die einzelnen Spektra in vollkommen entsprechender Lage untereinander zu erhalten, war an dem hinteren Rahmen der Camera ein senkrecht stehendes Brett angebracht, welches durch angeschraubte Leisten eine senkrechte Führung der Kassette ermöglichte. In diesem Brett befand sich ein horizontaler Spalt von 1 cm Breite und 18 cm Länge, welcher das Spektrum begrenzte. Die Kassette (von der gebräuchlichen Form für 9×12 Platten) war an der Seite mit einer aufgeschraubten Messingleiste versehen, in welcher sich zehn Löcher in je 1 cm Entfernung befanden; mittelst einer kegelförmig zugespitzten Schraube, welche durch eine der senkrechten Führungsleisten geführt war und in je eines der Löcher eintrat, konnten die erforderlichen, um je einen Centimeter voneinander entfernten Stellungen der Kassette hinreichend genau eingestellt werden. Um der Brauchbarkeit dieser Vorrichtung sicher zu sein, habe ich bei vielen Aufnahmen einen Faden über den Spalt gezogen, der mittelst einer Natriumflamme auf die Stelle der *D*-Linie gebracht wurde. Diese künstliche *D*-Linie zeichnet sich auf den Bildern als feiner dunkler Strich ab und gestattet einen sehr scharfen Vergleich der Spektra; die Richtigkeit ihrer Lage wurde häufig kontrolliert.

---

[1]) B. Walter, Wied. Ann. **42**, 511. 1891.

Als Lichtquelle habe ich, nachdem ich die Anwendung von Zirkonglühlicht und Kalklicht wegen der grossen Intensitätsänderungen dieser Lichtquellen verwerfen musste, ausschliesslich das sehr konstante Auersche Gasglühlicht verwendet. Da die Belichtungsdauer bei genügend schmalem Spalt drei bis fünf Minuten betragen musste, und zehn Spektra mit gleicher Belichtungsdauer untereinander auf dieselbe Platte photographiert wurden, so war das genaue Einhalten der Zeiten eine ziemlich angreifende Arbeit, bis ich mir dieselbe auf folgende Weise erleichterte.

Von einer gewöhnlichen Pendeluhr wurde der Stundenzeiger entfernt; der Minutenzeiger wurde mit einem Platindraht versehen, ein zweiter wurde am Zifferblatt befestigt. Von einer elektrischen Batterie nebst Glocke wurde der Strom einerseits zu einem federnden Kontakt, der sich an die Axe des Minutenzeigers lehnte, andererseits zum festen Platinkontakt geleitet: wenn der Platindraht des Minutenzeigers diesen berührte, ertönte die Glocke. Indem jedesmal der Zeiger um die beabsichtigte Zahl der Minuten vom festen Kontakt zurückgedreht wurde, gab die Glocke nach Ablauf dieser Zeit ihr Zeichen und ersparte mir, inzwischen auf die Zeit Acht zu haben. Die genaue Zeitbestimmung wurde mittelst eines Chronoskops mit grossem Sekundenzeiger ausgeführt, indem die Signaluhr ihr Zeichen 15 bis 20 Sekunden vor dem eigentlichen Termin gab. Hierdurch wurde es mir möglich, in der Zwischenzeit mich anderweit zu beschäftigen, ohne dass ich Gefahr lief, durch Versehen in der Belichtungsdauer die Vergleichbarkeit der Spektra zu gefährden.

Die Aufnahmen wurden meist mit den stark gelbempfindlichen Eosinsilberplatten von Perutz in München gemacht, die sich sehr gut bewährten; zum Teil dienten auch für Spektra im Blau und Violett gewöhnliche Bromsilberplatten von Monckhoven. Entwickelt wurde mit einem gemischten Eikonogen-Hydrochinonentwickler. Die Belichtungsdauer betrug meist drei Minuten bei den farbenempfindlichen Platten, fünf Minuten bei denen von Monckhoven.

1. Permanganate.

Bei weitem das beste Material für genaue Messungen liefern die Salze der Übermangansäure. Das Absorptionsspektrum derselben enthält fünf ziemlich scharfe Streifen in Gelb und Grün, welche sich mittelst des Fadenkreuzes gut halbieren lassen. Ich habe nur die vier ersten Streifen gemessen, da der fünfte, an der Grenze des Blau ge-

legen, bereits so wenig deutlich ist, dass der wahrscheinliche Fehler der Einstellung eine für den Zweck dieser Untersuchung ungeeignete Grösse annimmt.

Die untersuchten Lösungen wurden in der Weise hergestellt, dass eine zehntel-normale Lösung von Baryumpermanganat mit dem gleichen Volumen einer äquivalenten Lösung des Sulfates des gewünschten Metalls vermischt und dann auf das fünfzigfache verdünnt wurde; die schliesslichen Lösungen enthielten demnach ein Gramm-Äquivalent des Ions MnO^4 in 500 Litern. Aus den Messungen von Kohlrausch wissen wir, dass bei dieser Verdünnung die Dissociation der Neutralsalze fast vollständig ist, indem der nicht dissociierte Anteil schwerlich ein oder zwei Prozent übersteigt, die Verdünnung ist also genügend. Durch die Art der Herstellung war die Übereinstimmung in der Konzentration der untersuchten Lösungen gesichert, was für einen strengen Vergleich derselben von wesentlichem Belang ist.

Die Weite der benutzten Absorptionszelle betrug 0·308 cm; unter diesen Verhältnissen waren die Linien genügend deutlich, und doch nicht zu breit. Jede Einstellung wurde fünfmal wiederholt; die äussersten Abweichungen der Ablesungen betrugen 7 oder 8 Trommelteile; der Mittelwert ist als auf 1 bis 2 Trommelteile richtig anzusehen. Zur genaueren Beurteilung habe ich den nachfolgend verzeichneten Mittelwerten der Einstellungen die nach der Formel $\sqrt{\frac{\Sigma f_2}{n(n-1)}}$ berechneten mittleren Fehler beigefügt. Die Spalten I bis IV entsprechen den Streifen von Gelb nach Blau gerechnet.

Permanganate. Verdünnung 500 l, Schichtdicke 0·308 cm.

	I.	II.	III.	IV.
1. Wasserstoff	2601 ± 0·5	2698 ± 0·8	2804 ± 0·7	2913 ± 1·7
2. Kalium	2600 ± 1·3	2697 ± 0·1	2803 ± 0·9	2913 ± 1·1
3. Natrium	2602 ± 1·2	2698 ± 0·8	2803 ± 0·7	2913 ± 0·8
4. Ammonium	2601 ± 1·3	2698 ± 1·4	2802 ± 0·1	2913 ± 0·1
5. Lithium	2602 ± 0·2	2700 ± 0·2	2804 ± 0·8	2914 ± 1·7
6. Baryum	2600 ± 0·9	2699 ± 0·8	2804 ± 0·6	2914 ± 1·3
7. Magnesium	2602 ± 0·8	2700 ± 0·6	2802 ± 0·7	2912 ± 1·8
8. Aluminium	2603 ± 0·4	2699 ± 0·9	2804 ± 0·9	2914 ± 0·7
9. Zink	2602 ± 0·5	2699 ± 0·7	2802 ± 1·2	2912 ± 1·1
10. Kobalt	2601 ± 0·2	2698 ± 0·1	2803 ± 0·9	2912 ± 1·7
11. Nickel	2603 ± 0·5	2700 ± 0·7	2804 ± 0·7	2913 ± 1·8
12. Kadmium	2600 ± 0·1	2700 ± 0·2	2803 ± 0·8	2913 ± 1·4
13. Kupfer	2602 ± 1·2	2699 ± 0·1	2803 ± 0·9	2913 ± 0·8

Der Anblick der vorstehenden Tabelle lässt keinem Zweifel Raum; die Absorptionsspektra sämtlicher Permanganate, 13 an der

Zahl, sind vollkommen gleich. Beachtet man, dass an jedem Spektrum vier unabhängige Linien gemessen worden sind, so übersieht man alsbald, dass das Gewicht dieses Ergebnisses als sehr erheblich zu betrachten ist. Wenn es also späterhin einmal gelingen sollte, Unterschiede im Spektrum der Permanganate nachzuweisen, was theoretisch wenigstens nicht undenkbar ist[1]), so betragen diese Unterschiede doch sicher weniger als 0·3 Einheiten (Milliontel Millimeter) der Wellenlängen, entsprechend einem Trommelteil an dem benutzten Apparate.

Ganz dasselbe Ergebnis lässt sich aus dem Anblick der photographierten Spektra (Tafel I, Fig. 1) entnehmen. Die einzelnen untereinander liegenden Spektra erweisen sich so übereinstimmend in Bezug auf ihren Habitus, die Lage und den Charakter der Streifen, dass zwischen dieser Tafel und einer entsprechend ausgeführten, auf welcher dasselbe Spektrum zehnmal untereinander photographiert worden wäre, ein Unterschied nicht gefunden werden kann.

2. Fluoresceïn und seine Abkömmlinge.

Zur Untersuchung gelangte Fluoresceïn, Tetrabromfluoresceïn, (Eosin, gelblich und bläulich), Tetrajodfluoresceïn, Dinitrofluoresceïn, Orcinphtaleïn und Tetrabromorcinphtaleïn. Bis auf die beiden letzteren, deren ersteres ich selbst darstellte, während mir Dr. J. Wagner das Bromderivat machte, waren es käufliche Präparate. Die zu vergleichenden Lösungen wurden auf dieselbe Weise hergestellt, wie die Permanganate, indem Lösungen der Baryumsalze von bekanntem Gehalt mit den Sulfaten zur Umsetzung gebracht wurden. Auf diese Weise wurden etwaige Beimengungen in den Präparaten unschädlich gemacht, indem die zu vergleichenden Spektra von ihnen stets in derselben Weise beeinflusst werden müssen, wenn die Spektra wirklich additiv sind. Um bei den sehr verdünnten Lösungen das Baryum sicher als Sulfat vollständig zur Abscheidung zu bringen, habe ich oft einen Überschuss des fraglichen Sulfates angewendet; der Salzüberschuss in der Lösung hat, wie zu erwarten, nicht den mindesten messbaren Einfluss auf die Lage und Beschaffenheit des Absorptionsstreifens.

Die subjektive Ablesung habe ich auf zweierlei Weise ausgeführt. Zunächst wurden die Lösungen, welche ein Äquivalent der Salze in 1000 Litern enthielten, in einer Zelle von 0·113 cm Weite untersucht.

---

[1]) Vgl. die Anmerkung S. 580.

Unter diesen Umständen ist der Absorptionsstreif sehr breit und schwarz, und die Einstellung auf die Mitte nicht ausführbar. Ich stellte auf den nach Rot liegenden Rand des Streifens so ein, dass in dem einen Winkel des (liegenden) Fadenkreuzes die letzte erkennbare Spur von Farbe eben verschwand. Dieser Ort lässt sich bei konstanter Beleuchtung mit ziemlich grosser Sicherheit einstellen und gewährt nicht nur ein Mass für die Lage des Streifens, sondern auch eine Prüfung, ob die Absorptionsverhältnisse der verschiedenen Eosinsalze gleich sind oder nicht, da die Einstellung in hohem Masse von der Verdünnung abhängig ist. So ergab eine Lösung des Kaliumsalzes von Jodeosin folgende Ablesungen:

Verdünnung	Rand des Streifens (nach Rot zu)
1000 l	2682·5
1100 „	2685·9
1300 „	2694·9
1500 „	2700·5
2000 „	2714·9

Es wandert der Rand des Streifens also für eine Verdünnung vom einfachen auf das doppelte um 32·4 Trommelteile. Da als durchschnittliche Fehlergrenze ein Trommelteil anzusehen ist, so würde eine Änderung von drei Prozent in der Absorption sich schon an der Einstellung zeigen müssen; umgekehrt ist die Übereinstimmung der Einstellung innerhalb dieser Fehlergrenze ein Beweis für die Gleichheit der Absorption.

Ferner wurden die Lösungen so weit verdünnt, dass der Streifen eben noch deutlich sichtbar sich als Schatten über das Spektrum legte, und dessen Mitte aufgesucht. In vielen Fällen ist der Absorptionsstreif nicht symmetrisch; alsdann wurde der Ort eingestellt, welcher am leichtesten wiederzufinden war, meist das (subjektive) Maximum der Dunkelheit. Da es sich hier nicht um eine absolute Lagenbestimmung, sondern um einen Vergleich handelt, so habe ich dies Verfahren als dasjenige gewählt, welches etwa vorhandene Unterschiede am ehesten zur Geltung bringen musste.

a. Fluoresceïn. Das aus dem käuflichen Kaliumsalze abgeschiedene Fluoresceïn wurde aus Äther umkrystallisiert, getrocknet und in der berechneten Menge von titriertem Barytwasser zu dem normalen Salz gelöst. Die so erhaltene Baryumlösung gelangte mit den Sulfaten verschiedener Metalle und zusammengesetzter Basen zur Wechselwirkung.

Die Fig. 2, Tafel I zeigt die Absorptionsspektra der Fluoresceïnverbindungen von Natrium, Lithium, Benzylamin, Kalium, Methylamin,

Ammoniak, Piperidin, Dipropylamin, Trimethylamin; sie sind voneinander nicht zu unterscheiden, während bekanntlich bei intramolekularer Substitution von an Stickstoff gebundenem Wasserstoff durch Methyl oder gar Benzyl die erheblichsten Verschiedenheiten hervorgerufen werden. Die Verdünnung betrug 4080 Liter pro Äquivalent.

Die subjektiven Messungen am Spektralapparat ergaben:

Fluoresceïnsalze. Verdünnung 1000 l, Schichtdicke 0·113 cm.

	Rand des Streifens
Ammonium	2866 ± 0·8
Kobalt	2867 ± 1·1
Magnesium	2865 ± 1·2
Kadmium	2866 ± 1·6
Baryum	2866 ± 1·6
Mangan	2867 ± 1·6
Lithium	2765 ± 1·2
Nickel	2866 ± 1·7
Kalium	2866 ± 1·9
Zink	2866 ± 1·2

b. Eosin. Das Eosin kommt im Handel in zwei Sorten vor, als gelbstichiges und als blaustichiges. Ersteres ist nach freundlichst von Prof. O. Witt mir erteilter Auskunft annähernd reines Tetrabromfluoresceïn, letzteres enthält Tetrabromfluoresceïn, welches im Phtalsäurerest zweifach oder vierfach chloriert ist (Phloxin).

Durch den Eintritt der vier Halogenatome ist aus dem schwachsauren Fluoresceïn eine wohlcharakterisierte Säure geworden, welche auch mit schwachen Basen beständige Salze bildet. Fig. 7, Tafel I giebt die Absorptionsspektra der Salze des blaustichigen Eosins mit Nickel, Lithium, Zink, Natrium, Kobalt, Magnesium, Kadmium, Ammonium, Mangan, Kalium (Verdünnung 5000 l) wieder; sie sind völlig übereinstimmend. Insbesondere ist in Rücksicht auf die Angabe von Krüss, dass die Eosinsalze der Schwermetalle eine andere Lage des Absorptionsstreifens zeigen, als die der Leichtmetalle, eine Anordnung gewählt worden, wonach Salze beider Arten abwechselnd nebeneinander gestellt sind, um etwaige kleine Unterschiede um so sicherer zur Anschauung zu bringen; wie man sieht, ist hierfür nicht die geringste Andeutung vorhanden.

Ein gleiches Ergebnis ist am gelbstichigen Eosin erhalten worden, dessen Absorptionsspektra Fig. 8, Tafel I zeigt. Auch hier ist in der Anordnung: Mangan, Natrium, Kobalt, Ammonium, Nickel, Lithium, Kadmium, Magnesium, Zink, dafür gesorgt worden, dass Schwer- und Leichtmetallsalze nebeneinander stehen, und auch hier ist kein Unter-

schied zwischen beiden sichtbar. Es kann gefragt werden, ob der Vergleich der photographierten Spektra empfindlich genug sei, um etwaige Unterschiede in dem von Krüss angegebenen Betrage zur Anschauung zu bringen. Um diese Frage objektiv zu beantworten, habe ich Fig. 3, Tafel I die Spektra des Fluoresceïns und seiner Abkömmlinge in Gestalt ihrer Baryumsalze nebeneinander photographiert. Wie man sieht, kann nicht der geringste Zweifel über ihre Verschiedenheit herrschen, obwohl insbesondere der Unterschied zwischen bläulichem und gelblichem Eosin so klein ist, dass er sich bei subjektiver Messung nicht sicher über die Fehlergrenzen erhebt. Die Spektra sind: 1. Fluoresceïn, 2. Eosin, gelblich, 3. Eosin, bläulich, 4. Jodeosin, 5. Fluoresceïn, 6. Dinitrofluoresceïn, 7. Orcinphtaleïn, 8. Tetrabromorcinphtaleïn, 9. Fluoresceïn; des besseren Vergleichs wegen ist das Fluoresceïnspektrum dreimal vorhanden. Nun beträgt der von Krüss angegebene Unterschied der Wellenlängen im Mittel $516{\cdot}3 - 509{\cdot}1 = 7{\cdot}2\,\mu\mu$; zwischen Tetrabrom- und Tetrajodfluoresceïn (Eosin und Jodeosin) ist er nach Vogel $523 - 517{\cdot}5 = 5{\cdot}5\,\mu\mu$, also kleiner; der von Krüss angegebene Unterschied müsste also grösser sein, als der zwischen den Spektren 3 und 4 der Fig. 5. Dass solche Unterschiede zwischen den einzelnen Spektren der Fig. 3 und 4 nicht bestehen, wird auf den ersten Blick offenbar.

Da Knoblauch insbesondere eine erhebliche Abweichung zwischen Kupfer- und Aluminiumeosin einerseits, und den Eosinsalzen der Leichtmetalle andererseits behauptet, habe ich in Fig. 9, Nr. 1 bis 4 noch besonders Kaliumeosin, Kupfer-, Aluminium-, und wieder Kaliumeosin photographiert. Bei aufmerksamer Betrachtung erkennt man, dass die Streifen 2 und 3 etwas weniger dunkel, und um ein sehr Geringes schmäler sind, als 1 und 4. Es rührt dies aber daher, dass bei der angewandten Verdünnung von 4000 l beide Salze nicht vollständig löslich sind, sondern sich zum Teil ausscheiden, wodurch natürlich die Absorption etwas geringer ausfällt. (Vgl. weiter unten die eingehenderen Beobachtungen am Jodeosin.) Von einer einseitigen Verschiebung der Streifen, insbesondere einer Verschiebung nach rechts, zum violetten Ende des Spektrums, ist nicht das mindeste wahrzunehmen.

Die subjektiven Messungen haben folgende Ergebnisse geliefert:

Eosin, gelblich.

	Mitte des Streifens (Verd. 5000 l)	Rand des Streifens (Verd. 1000 l)
K	2839 ± 1·3	2755 ± 0·7
Mn	2838 ± 1·7	2755 ± 0·8
Na	2840 ± 1·1	2754 ± 1·5

	Mitte des Streifens (Verd. 5000 l)	Rand des Streifens (Verd. 1000 l)
Co	2838 ± 1·0	2755 ± 1·0
*NH*⁴	2839 ± 2·0	2755 ± 1·0
Ni	2840 ± 1·4	2755 ± 1·1
Li	2839 ± 1·6	2755 ± 1·1
Cd	2838 ± 1·1	2755 ± 0·5
Mg	2838 ± 1·1	2755 ± 1·3
Zn	2838 ± 1·1	2754 ± 1·3

Der Mittelwert des mittleren Fehlers ist in der ersten Reihe ± 1·3, der zweiten Reihe ± 1·0; dem entsprechen die vorhandenen Abweichungen:

Eosin, bläulich.

	Mitte des Streifens (Verd. 5000 l)	Rand des Streifens (Verd. 1000 l)
Ni	2846 ± 1·5	2751 ± 1·0
Li	2845 ± 1·0	2751 ± 1·2
Zn	2845 ± 1·7	2751 ± 1·3
Na	2845 ± 1·4	2751 ± 1·7
Co	2845 ± 1·2	2751 ± 2·0
Mg	2844 ± 1·6	2750 ± 1·0
Cd	2844 ± 0·9	2751 ± 1·5
*NH*⁴	2846 ± 1·5	2751 ± 1·5
Mn	2846 ± 0·8	2751 ± 0·8
K	2845 ± 1·5	2751 ± 0·7

Auch hier ergiebt sich kein messbarer Unterschied in der Einstellung sowohl der Mitte, wie des Randes, also kein Unterschied der Lage wie der Intensität des Absorptionsbandes bei den untersuchten Salzen, die sowohl den Schwer-, wie den Leichtmetallen angehören.

Um den Widerspruch der bestimmten, vorher erwähnten Angabe über die Verschiedenheiten der Absorptionsspektra der verschiedenen Eosinsalze mit meinen Ergebnissen womöglich aufzuklären, habe ich mich unmittelbar an Prof. Krüss gewendet; derselbe hatte die grosse Freundlichkeit, seine Messungen zu wiederholen, erhielt aber wiederum das frühere Resultat. Eine Bemerkung in dem Schreiben, in welchem mir dieses Ergebnis mitgeteilt wurde, dass nämlich die fraglichen Salze durch Wechselzersetzung hergestellt und durch langes Auswaschen gereinigt worden seien, veranlasste mich, zu untersuchen, wie sich bei andauerndem Auswaschen die Waschwässer einiger derartiger Salze vor dem Spektralapparat verhielten. Während beim Eosinkupfer kein deutliches Ergebnis erhalten wurde, zeigte sich beim Eosinaluminium bei fortgesetztem Auswaschen einer kleinen Menge in den Waschwässern

unzweifelhaft ein Wandern des Absorptionsstreifens nach der Seite der längeren Lichtwellen. Ich habe die Erscheinung, welche wohl den Schlüssel zur Lösung des Widerspruchs liefern dürfte, nicht eingehend genug verfolgt, um ihre unzweifelhafte Deutung aussprechen zu können; aller Wahrscheinlichkeit nach aber handelt es sich um zwei einander sehr ähnliche Verbindungen, vermutlich zwei in Bezug auf die Stellung der Bromatome isomere Eosine, deren Salze von verschiedener Löslichkeit sind. Bei der von Krüss eingehaltenen Darstellungsweise würde der leichter lösliche Anteil entfernt worden sein, während bei meinen Versuchen stets dasselbe Gemenge (wenn ein solches vorlag) in demselben Verhältnis zur Anwendung kam, welches offenbar die Bedingung ist, unter welcher allein ein von Störungen freies Ergebnis in Bezug auf die Hauptfrage erhalten werden kann.

c. Jodeosin. Das Bild der Absorptionsspektra befindet sich auf Tafel I, Fig. 4, und ergiebt dieselbe völlige Gleichheit aller Spektra. Die subjektiven Messungen sind:

Jodeosin.

	Mitte. Verd. 5000 l	Rand. Verd. 1000 l
Ni	2796 ± 1·3	2710 ± 1·0
K	2795 ± 1·6	2709 ± 0·7
Mn	2794 ± 0·8	2709 ± 0·6
NH^4	2795 ± 0·8	2709 ± 1·1
Zn	2795 ± 1·5	2710 ± 1·0
Ba	2795 ± 0·8	2709 ± 1·0
Co	2795 ± 0·4	2710 ± 0·9
Mg	2794 ± 0·6	2710 ± 1·3
Cd	2795 ± 0·7	2710 ± 1·3
Li	2795 ± 0.6	2709 ± 1·7

Auch diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Unter den von mir hergestellten Salzen befand sich auch das des Aluminiums. Da in der Lösung von 1000 l ein Niederschlag eintrat, brachte ich verdünntere Lösungen von Aluminiumsulfat und Eosinbaryum zusammen; bei 4000 bis 5000 l erhält man eine anscheinend klare Lösung. Dieselbe hat aber die Eigentümlichkeit, dass der Absorptionsstreif sehr schwach erscheint und bei einigem Überschuss von Aluminiumsulfat ganz verschwindet; das gleiche tritt ein, wenn man statt der Baryum- die Kaliumverbindung nimmt. Verschwindet so die charakteristische Absorptionserscheinung des Eosinions, so muss auch dieses verschwunden sein, d. h. das Aluminiumsalz des Jodeosins kann nicht als eigentliches gelöstes Salz vorhanden sein, sondern bildet wahrschein-

lich als Kolloidkörper eine Pseudolösung. Diesen Schluss kann man mittelst der Leitfähigkeit des Gemenges prüfen: sind Eosinionen verschwunden, so muss auch ein entsprechender Anteil der Leitfähigkeit verschwunden sein. Auf meine Bitte hat Hr. Bredig einige Bestimmungen dieser Grösse ausgeführt, aus welchen sich ergab, dass in einer Lösung von der Verdünnung 4000 l die Leitfähigkeit um etwa 20 Prozent kleiner wird, als der berechnete Mittelwert, wenn man Jodeosinkalium und Aluminiumsulfat in äquivalenten Mengen zusammenbringt, während z. B. bei einem Gemenge von Eosinkalium und Kadmiumsulfat sich genau der berechnete Mittelwert ergab. Eine eingehendere Untersuchung dieser Verhältnisse habe ich einstweilen nicht vorgenommen, doch ist eine solche beabsichtigt.

Fig. 9 auf Tafel I bringt diese Erscheinungen objektiv zur Anschauung. Die aufeinanderfolgenden Spektra 5—10 entsprechen folgenden Lösungen (Gesamtverdünnung überall 5000 l):

5.	**Jodeosinkalium**				
6.	**Jodeosinkalium**	**mit**	**1/2**	**Äquivalent**	**Aluminiumsulfat**
7.	"	"	1	"	"
8.	"	"	2	"	"
9.	"	"	5	"	"
10.	"	"	10	"	"

Zu richtiger Deutung des Bildes hat man zu beachten, dass von den beiden durch einen helleren Zwischenraum getrennten Streifen des Spektrums nur der linke dem Jodeosin zugehört, während der rechte von dem Empfindlichkeitsminimum der angewendeten photographischen Platte herrührt. Demgemäss bleibt der rechte Streifen durch alle sechs Spektra erhalten, während der linke bei 6 sehr deutlich, bei 9 nur spurenhaft, bei 10 gar nicht mehr erkennbar ist. Es muss hervorgehoben werden, dass die Verhältnisse der Belichtung und Schichtdicke nicht zweckmässig zur möglichst anschaulichen Darstellung der Verhältnisse getroffen worden sind; etwas dickere Schichten oder kürzere Belichtung hätten dieselben viel deutlicher in die Erscheinung gebracht. Doch habe ich immerhin auf die Herstellung einer neuen Aufnahme verzichten zu dürfen geglaubt.

Bemerkenswert ist die überaus geringe Menge von Aluminiumsalz, welche zur Vernichtung des Streifens genügt. In der Lösung 6 ist ein Äquivalent oder 9 g Aluminium in 500 l gelöst, d. h. in einem Kubikcentimeter 0·02 Milligramm. Da ein ccm Flüssigkeit reichlich für die Spektralbeobachtung genügt, so kann man die angegebene Menge Aluminium, 0·00002 g, noch sicher, die Hälfte einigermassen durch das Verschwinden, resp. Verblassen des Absorptionsstreifens erkennen.

d. Dinitrofluoresceïn. Die Bilder der Absorptionsspektra von zehn verschiedenen Salzen dieses Stoffes befinden sich auf Taf. I, Fig. 5. Die Basen sind: Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Kadmium, Methylamin, Zink, Cäsium. Ferner wurden die Salze Magnesium, Ammonium, Kupfer, Piperidin, Kalium[1]), Dipropylamin, Baryum, Trimethylamin, Natrium und Hydrazin photographiert, deren Spektra hier nicht wiedergegeben worden sind. Wie man sieht, liegt bei allen der Streifen genau an derselben Stelle; nur erwies sich seine Intensität beim Hydrazin merklich und beim Kupfer ganz wenig geringer, als bei den anderen Basen. Es liegt dies daran, dass Hydrazin, entgegen dem, was man nach seiner Zusammensetzung erwarten könnte, eine ungemein schwache Base, von allen angegebenen bei weitem die schwächste ist. Seine Neutralsalze sind mehr oder weniger hydrolytisch gespalten, und selbst bei einer wohlcharakterisierten Säure, wie Dinitrofluoresceïn, erreicht diese Spaltung einen so hohen Betrag, dass ein erheblicher Teil desselben als solches in der Lösung vorhanden ist, und der viel geringeren Dissociation der freien Säure entsprechend in viel geringerem Masse den für das Ion charakteristischen Absorptionsstreif zeigt.

Im übrigen ist zu bemerken, dass der Streif fast genau an derselben Stelle liegt, wie beim Fluoresceïn. Für das Tetranitrofluoresceïn hat bereits G. Krüss[2]) dieselbe Thatsache gefunden. Eine merkliche Absorption im Violett oder Ultraviolett, welche sonst den Nitroverbindungen vielfach eigen ist, lässt sich nicht erkennen, doch ist nicht ausgeschlossen, dass eine solche bei höheren Konzentrationen sichtbar wird. Die angewandte Verdünnung betrug 5300 l pro Gramm-Äquivalent.

In gleicher Verdünnung wurden die Okularbeobachtungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind:

Mitte. Verdünnung 5300 l, Schichtdicke 0·158 cm.

Mangan	2993 ± 1·7	Magnesium	2992 ± 2·6
Lithium	2992 ± 1·6	Ammoniak	2994 ± 2·2
Nickel	2995 ± 3·0	Kupfer	2995 (schwach)
Benzylamin	2992 ± 1·7	Piperidin	2994 ± 1·7
Kobalt	2993 ± 1·7	Dipropylamin	2993 ± 2·6
Kalium	2993 ± 1·0	Baryum	2992 ± 1·7
Kadmium	2993 ± 1·2	Trimethylamin	2992 ± 1·6
Methylamin	2992 ± 0·8	Natrium	2993 ± 2·8
Zink	2993 ± 2·2	Hydrazin	2992 ± 1·7
Cäsium	2993 ± 2·8	Aluminium	(kein Streifen sichtbar)

[1]) Das Zeichen *Al* in der Fig. 10 an dieser Stelle ist ein Schreibfehler, der sich nicht mehr verbessern liess.

[2]) Diese Zeitschr. **2**, 318 u. 320. 1888.

Das Aluminiumsalz ist so stark hydrolytisch gespalten, dass der Absorptionsstreif bei der Schichtdicke, in welcher ihn die anderen Salze gut zeigen, nicht sichtbar ist. Durch einen Zufall ist versäumt worden, das Absorptionsspektrum zu photographieren.

e. Orcinphtaleïn und sein Tetrabromderivat. Orcinphtaleïn ist eine sehr schwache Säure, die schon mit den Schwermetallen nicht mehr normale Salze zu bilden vermag, und bei welcher auch die Hydrolyse der Alkalisalze nur durch einen Überschuss von Basis hintangehalten werden kann. Ich habe es daher nicht näher untersucht, wohl aber das daraus entstehende Tetrabromderivat. Auch dieses ist, wie schon erwähnt, eine schwache Säure, so dass sich nur seine Salze mit löslichen Basen bei einem Überschuss der letzteren in vergleichbaren Zuständen befinden. Da die schwärzlich violetten Lösungen derselben im sichtbaren Gebiet keine ausgezeichnete Absorption aufweisen, so habe ich mich auf die Photographie des Spektrums beschränken müssen; die Verdünnung der Lösung betrug 1040 l für eine Molekel Tetrabromorcinphtaleïn. Um den Charakter der Absorption besser zur Anschauung zu bringen, habe ich in Fig. 10, Tafel I zu oberst das Spektrum durch die mit reinem Wasser gefüllte Zelle photographiert.

Wie man sieht, bringt dieser Stoff eine ziemlich gleichförmige Schwächung des sichtbaren Spektrums hervor, ohne das Ultraviolett bedeutend anzugreifen; an der Grenze zwischen Blau und Violett ist ein schwacher Absorptionsstreif sichtbar [1]). Die acht vorhandenen Spektra stimmen völlig überein; das photographische Verfahren giebt daher noch Auskunft in Fällen, wo die subjektive Untersuchung versagt, oder nur unter Schwierigkeiten mittelst eines Photometers durchzuführen wäre.

3. Rosolsäure. Rosolsäure hat nur wenig ausgeprägte saure Eigenschaften; ihre Salze sind in den hier zu benutzenden Verdünnungen zum Teil hydrolytisch zersetzt, insbesondere die schwächerer Basen.

Der Absorptionsstreif des Ions der Rosolsäure besteht aus einem starken Schatten im Gelbgrün und einem schwachen Halbschatten unmittelbar daneben im Blaugrün. Bei der Hydrolyse verschwindet zunächst der letztere, wodurch das subjektiv empfundene Dunkelheitsmaximum nach der Seite der längeren Wellen wandert. Da durch die Beobachtung derartiger Stoffe leicht Irrtümer bei solchen entstehen

[1]) Aus dem Spektrum der Fig. 3 geht hervor, dass in konzentrierter Lösung auch das äusserste Rot absorbiert wird.

können, welche die chemischen Verhältnisse nicht mit Sicherheit zu beurteilen wissen, so habe ich diesen Fall etwas eingehender untersucht.

Es wurden Lösungen hergestellt, welche ein Äquivalent der neutralen Salze in 2600 l enthielten: sie ergaben folgende Beobachtungen:

Rosolsäure, neutrale Salze, Dunkelheitsmaximum.

Mangan	2761 ± 1·4	
Natrium	2763 ± 1·7	
Nickel	2757 ± 2·0	(schwach)
Lithium	2763 ± 1·4	
Kobalt	2756 ± 1·5	(schwach)
Benzylamin	2742 ± 1·4	(sehr schwach)
Kadmium	2759 ± 2·0	
Kalium	2762 ± 2·2	
Zink	2732 ± 2·2	(ganz schwach)
Methylamin	2758 ± 1·3	

Von der Übereinstimmung, wie sie die früheren Messungen ergeben hatten, ist hier nichts mehr sichtbar. Bei einem mittleren Fehler der Messung von etwa zwei Skalenteilen sind zwischen Zink und Kalium, resp. Natrium oder Lithium Unterschiede bis zu 31 Skalenteilen vorhanden, welche somit weit über die möglichen Fehler hinausgehen. Ebensowenig zeigt sich Übereinstimmung in den photographischen Spektren; die Figur 6, Tafel I weist sehr deutliche Verschiedenheiten auf.

Indessen überzeugt man sich bald, dass die Abweichungen um so grösser sind, je schwächer die Base ist; Natrium, Lithium und Kalium zeigen die stärkste Absorption, dann folgen Kadmium, Methylamin, Benzylamin, Mangan, Nickel, Kobalt und endlich Zink. Es ist wenig zweifelhaft, dass dies auch die Reihenfolge ist, in welcher die basischen Eigenschaften abnehmen, und dass somit die Ursache der Abweichungen in der vorhandenen Hydrolyse liegt. Der Beweis, dass dem so ist, wird durch die nachfolgenden Messungen sowie die Spektra in Fig. 19, Tafel II, erbracht.

Die hier verwendeten Lösungen wurden hergestellt, indem die neutrale Lösung von rosolsaurem Baryt mit ebensoviel Baryumhydroxyd versetzt wurde, als sie schon enthielt; es wurde dann eine dem gesamten Baryum äquivalente Menge der verschiedenen Sulfate hinzugefügt und das ganze auf die Verdünnung von je 2650 l gebracht. Hierdurch befanden sich die rosolsauren Salze in Gegenwart eines Äquivalentes freier Basis, und die Hydrolyse war hinlänglich vermieden. Die Ergebnisse der Messungen sind:

Rosolsäure, basische Lösungen.

Natrium	2764 ± 1·3
Lithium	2764 ± 2·7
Benzylamin	2762 ± 0·2
Kalium	2763 ± 1·8
Methylamin	2761 ± 1·5
Cäsium	2762 ± 2·0
Ammonium	2760 ± 1·7
Piperidin	2762 ± 2·0
Dipropylamin	2763 ± 2·4

Von den früheren grossen Unterschieden sind nur geringe Spuren zurückgeblieben, die nur eben die Versuchsfehler überschreiten. Eben dasselbe zeigt die photographische Aufnahme, wo bei den schwachen Basen, Benzylamin, Methylamin, Ammoniak, Piperidin, Dipropylamin und Trimethylamin der Halbschatten ganz wenig schwächer ist, als bei den Alkalien Natrium, Lithium, Kalium und Cäsium. Es steht ausser Zweifel, dass durch grösseren Überschuss an Basis auch diese Reste der ursprünglichen Unterschiede zum Verschwinden gebracht werden können.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass in diesen Beobachtungen die Grundlagen einer sehr einfachen Methode, die relative Stärke schwacher Basen zu messen, gegeben sind. Die photographischen Aufnahmen geben zunächst über die Reihenfolge unzweideutigen Aufschluss; Zahlenwerte wird man durch quantitative Absorptionsbestimmungen erlangen können.

4. Diazoresorcin. Der Farbstoff wurde bis zur Sättigung in Barytwasser (1 Äq. = 50 l) gelöst und die Lösung nach der Umsetzung mit den verschiedenen Sulfaten auf die Verdünnung von 2600 l pro Äquivalent gebracht. Das schöne Spektrum der violett gefärbten, dunkelrot fluoreszierenden Lösungen der Salze dieses Stoffes besteht aus einem relativ schmalen dunklen Absorptionsstreif im Gelbrot und einem schwächeren im Grün. Die photographische Aufnahme lässt nur den zweiten Streif erkennen, da der erste etwas über die Empfindlichkeitsgrenze auch der Eosinplatte hinausgeht, und daher nur eine Verkürzung des Spektrums am roten Ende bewirkt. Zur subjektiven Messung waren beide Streifen wohl geeignet.

Diazoresorcin. Verdünnung 2600 l, Schichtdicke 0·31 cm.

	I.	II.
Nickel	2475 ± 0·2	2588 ± 1·3
Mangan	2474 ± 0·2	2588 ± 2·3
Kobalt	2474 ± 0·3	2587 ± 0·2

	I.	II.
Kadmium	2474 ± 1·4	2588 ± 1·5
Zink	2474 ± 1·3	2587 ± 1·7
Magnesium	2474 ± 1·5	2587 ± 2·6
Kupfer	2475 ± 1·1	2588 ± 1·3
Natrium	2473 ± 0·3	2588 ± 1·3
Lithium	2473 ± 1·5	2588 ± 1·4
Benzylamin	2473 ± 1·3	2586 ± 0·8
Kalium	2473 ± 1·7	2581 ± 1·8
Methylamin	2473 ± 0·3	2587 ± 1·5
Cäsium	2473 ± 1·5	2586 ± 1·4
Ammonium	2473 ± 0·2	2587 ± 0·2
Piperidin	2473 ± 0·1	2586 ± 1·6
Trimethylamin	2473 ± 1·4	2587 ± 1·2
Baryum	2473 ± 0·3	2587 ± 1·9

Diazoresorcin ist eine ausgeprägte Säure; die meisten Salze zeigen keine wesentliche Hydrolyse. Eine Ausnahme macht das Hydrazinsalz, bei welchem der Streif im Rotgelb ganz verschwunden war, während der zweite im Grün deutlich sichtbar erschien. Die photographischen Aufnahmen befinden sich auf Figur 12 der Tafel I. Die Spektra der Fig. 12 beziehen sich auf die Salze mit Mangan, Nickel, Kobalt, Kadmium, Zink, Magnesium, Kupfer, Natrium, Lithium, Benzylamin, ausserdem wurden mit gleichem Ergebnis die Salze von Kalium, Methylamin, Cäsium, Ammonium, Piperidin, Dipropylamin, Trimethylamin, Natrium und Baryum photographiert.

5. Diazoresorufin. Dieser Abkömmling des Diazoresorcins hat ein ähnliches Spektrum wie dieses, doch liegt der erste Absorptionsstreif im Gelbgrün, ein zweiter, undeutlicher im Blaugrün. Nur der erste war gut messbar, die photographische Aufnahme lässt den ersten sehr gut, den zweiten andeutungsweise erkennen. Fig. 13 auf Tafel II enthält die Spektra der Salze von Natrium, Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Kadmium, Methylamin und Zink, eine zweite hier nicht wiedergegebene Platte enthielt Cäsium, Magnesium, Ammonium, Piperidin, Trimethylamin, Dipropylamin, Hydrazin, Baryum. Die Übereinstimmung lässt sich in diesem Falle wegen der geringen Breite der Streifen besonders genau prüfen und die beiden Reihen, welche sich auf 18 verschiedenartige Salze beziehen, geben in schlagendster Weise die völlige Übereinstimmung der verschiedenen Absorptionsspektra zu erkennen.

Die subjektiven Messungen ergaben bei einer Verdünnung von 2600 l für ein Äquivalent folgende Zahlen.

Diazoresorufin. Verd. 2600 l.

Mangan	2583 ± 1·1	Methylamin	2583 ± 1·4
Natrium	2584 ± 0·9	Magnesium	2583 ± 1·0
Nickel	2584 ± 1·2	Cäsium	2583 ± 1·3
Lithium	2583 ± 0·6	Ammoniak	2583 ± 1·5
Baryum	2583 ± 1·2	Piperidin	2583 ± 0·8
Benzylamin	2584 ± 0·9	Dipropylamin	2583 ± 1·1
Kadmium	2583 ± 0·6	Trimethylamin	2582 ± 0·3
Kalium	2583 ± 0·9	Hydrazin	2583 ± 1·5
Zink	2584 ± 1·5		

Bei der Schmalheit des Streifens ist die Einstellung recht leicht, und die Übereinstimmung der einzelnen Werte untereinander lässt demgemäss nichts zu wünschen übrig.

6. Chromoxalate. Das Kaliumsalz der Chromoxalsäure, $K^3(C^2O^4)^3Cr$, wurde in bekannter Weise aus Kaliumbichromat, Kaliumoxalat und Oxalsäure hergestellt, und das umkrystallisierte Produkt mit Chlorbaryum gefällt. Der violette Niederschlag liess sich aus siedendem Wasser gut umkrystallisieren. Die durch doppelte Umsetzung der Lösung erhaltenen Salze wurden auf eine Verdünnung von 330 l pro Gramm-Ion der Säure gebracht. Die Absorption ist relativ gering; die Untersuchung erfolgte daher mittelst einer Röhre von 5 cm Länge. Zuverlässige Okularbeobachtungen liessen sich wegen der geringen Schärfe der Begrenzungen nicht wohl ausführen; ich habe mich daher mit der photographischen Aufnahme begnügt, welche auf Taf. II in den Fig. 14 und 19 wiedergegeben ist. Das erste Spektrum in Figur 14 ist unter Einschaltung der mit Wasser gefüllten Röhre erhalten.

Wie man sieht, zeichnen sich die Chromoxalate durch eine starke Absorption in Violett und Ultraviolett aus. Die Spektra stimmen untereinander überein, mit Ausnahme der des Kupfer- und Aluminiumsalzes, welche beide hydrolytisch gespalten sind. Das Kupfersalz hatte sich am anderen Tage in der Lösung zersetzt, indem sich blaugrünes Kupferoxalat abgeschieden hatte, beim Aluminiumsalz war die Zersetzung nicht sichtbar. Die Spektra der Gruppe 19, bei denen eine merkliche Hydrolyse nicht eintrat, zeigen sich völlig übereinstimmend. Die Salze sind folgende: Fig. 14: Mangan, Nickel, Kobalt, Kadmium, Zink, Magnesium, Kupfer, Aluminium, Natrium; Fig. 19: Baryum, Hydrazin, Trimethylamin, Dipropylamin, Piperidin, Ammoniak, Methylamin, Kalium, Benzylamin, Lithium.

7. Safrosin. Aus dem käuflichen Präparat, einem Alkalisalze, wurde die Säure mit Salzsäure abgeschieden, gereinigt und nach dem Auflösen in Barytwasser bis zur Sättigung mit den verschiedenen Sul-

faten zur Umsetzung gebracht. Die angewandte Verdünnung war 2080 l für das Äquivalent. Der Absorptionsstreif liegt im Grün und ist recht gut einzustellen; die Ergebnisse der Messungen sind:

Safrosin. Verdünnung 2080 l, Schichtdicke 0·31 cm.

Natrium	2834 ± 1·9	Cäsium	2836 ± 1·7
Mangan	2835 ± 1·5	Magnesium	2834 ± 0·7
Lithium	2835 ± 2·2	Ammoniak	2834 ± 1·5
Nickel	2836 ± 1·2	Kupfer	2835 ± 1·6
Benzylamin	2835 ± 1·2	Piperidin	2835 ± 1·2
Kobalt	2835 ± 0·8	Aluminium	2836 ± 1·8 (schwach)
Kalium	2835 ± 1·0	Dipropylamin	2835 ± 1·1
Kadmium	2836 ± 1·4	Trimethylamin	2835 ± 1·9
Methylamin	2835 ± 1·8	Hydrazin	2835 ± 1·0
Zink	2836 ± 1·5	Baryum	2836 ± 2·3

Aus der Betrachtung der Gruppe 20, Tafel II, geht hervor, dass das Safrosin eine recht starke Säure ist; die Spektra der Salze sind vollkommen übereinstimmend. Gruppe 20 enthält Natrium, Mangan, Lithium, Nickel, Benzylamin, Kobalt, Kalium, Kadmium, Methylamin, Zink; eine andere Gruppe, Cäsium, Magnesium, Ammoniak, Kupfer, Piperidin, Aluminium, Dipropylamin, Trimethylamin, Hydrazin und Baryum enthaltend, ist hier nicht wiedergegeben worden.

8. *p*-Rosanilin. Dass das Gesetz von der gegenseitigen Unabhängigkeit der Farbe der Ionen auch für positive Ionen in ganz derselben Weise Geltung hat, wie für negative, hat sich zunächst an den Salzen des Pararosanilins ergeben. Die käufliche freie Base wurde in der berechneten Menge (sehr verdünnter) Schwefelsäure aufgelöst, und mit den Baryumsalzen von zwanzig verschiedenen Säuren zur Wechselwirkung gebracht. Das Absorptionsspektrum besteht aus einem guten Streif im Gelbgrün und einem zweiten, viel schwächeren im Blaugrün, ich habe nur den ersteren gemessen.

p-Rosanilin. Verdünnung 5600 l.

1. Lävulinsäure	2715 ± 0·8	11. Unterschwefelsäure	2715 ± 1·1
2. Essigsäure	2715 ± 1·4	12. Trichlormilchsäure	2715 ± 0·7
3. Chlorsäure	2716 ± 0·4	13. Glykolsäure	2714 ± 1·3
4. Benzoësäure	2714 ± 1·4	14. Phtalanilsäure	2716 ± 1·3
5. Salzsäure	2714 ± 1·1	15. Überchlorsäure	2715 ± 1·2
6. Sulfanilsäure	2715 ± 1·2	16. Salicylsäure	2715 ± 1·5
7. Salpetersäure	2715 ± 0·5	17. Monochloressigsäure	2715 ± 1·5
8. Phtalamidoessigsäure	2715 ± 1·4	18. Milchsäure	2715 ± 1·0
9. Buttersäure	2715 ± 1·3	19. *o*-Nitrobenzoësäure	2715 ± 1·3
10. Phenylpropiolsäure	2715 ± 0·9	20. Schwefelsäure	2715 ± 0·9

Die mittleren Fehler der Beobachtungen sind etwas grösser, als nach den früheren Werten derselben und der Deutlichkeit des Absorptionsstreifs zu erwarten wäre. Es liegt dies daran, dass durch die fortgesetzten Beobachtungen mein Auge angegriffen war, und nicht mehr ganz ohne Störung seine Dienste thun wollte.

Die photographischen Aufnahmen sind in den Gruppen 15 und 16 der Taf. II dargestellt. Die Spektra beziehen sich auf dieselben Säuren, welche oben bei den Okularbeobachtungen namhaft gemacht worden sind, und zwar entsprechen die eingetragenen Ziffern den in der letzten Tabelle verzeichneten Nummern.

Wie man sieht, ist die Lage der Streifen wiederum überall genau die gleiche. Bei genauerer Betrachtung bemerkt man kleine Intensitätsunterschiede, und zwar in dem Sinne, dass schwächeren Säuren auch etwas schwächere Absorptionsstreifen entsprechen. Es ist dies wohl auf die Hydrolyse zurückzuführen, welche bei der angewandten Verdünnung von 5600 l schon ziemlich erheblich sich geltend macht. Im Widerspruch dazu steht nur das dem unterschwefelsauren Pararosanilin zugehörige Spektrum 11, denn die Unterschwefelsäure gehört, wie bekannt, zu den stärksten Säuren, während der Absorptionsstreif merklich schwächer ist als die anderen. Es rührt dies daher, dass das fragliche Salz ausserordentlich schwer löslich ist, so dass es sich trotz der enormen Verdünnung in Gestalt einer feinen Trübung teilweise ausscheidet. Es ist dies eine auffallend allgemeine Eigenschaft der Unterschwefelsäure; die meisten Farbbasen, welche ich untersucht habe, geben mit Dithionaten Niederschläge auch in sehr verdünnten Lösungen.

9. Anilinviolett. Aus dem käuflichen salzsauren Salz wurde die Base mit Ammoniak gefällt und nach dem Auswaschen feucht in einer gemessenen Menge verdünnter Schwefelsäure bis zur Sättigung gelöst. Das Spektrum enthält einen ziemlich scharfen Streifen im Gelb, welcher fast bis an die äusserste Empfindlichkeitsgrenze der Platten heranreicht; demgemäss erkennt man auf den Photogrammen Fig. 21 und 22, Taf. II von dem linken Ende des Spektrums nur eine schwache Andeutung.

Zur Untersuchung gelangten zwanzig Salze derselben Säuren, welche beim Rosanilin erwähnt worden sind. Die Einstellungen am Universal-Spektralapparat ergaben folgende Werte:

Anilinviolett. Verdünnung 5200 l, Schichtdicke 0·113 cm.

1. Lävulinsäure	2534 ± 1·2
2. Essigsäure	2534 ± 1·2
3. Chlorsäure	2534 ± 0·9
4. Benzoësäure	2534 ± 1·0

5.	Salzsäure	2533 ± 1·2
6.	Sulfanilsäure	2534 ± 0·7
7.	Salpetersäure	2534 ± 0·9
8.	Phtalamidoessigsäure	2534 ± 0·8
9.	Buttersäure	2533 ± 0·6
10.	Phenylpropiolsäure	2533 ± 1·6
11.	Unterschwefelsäure	2533 ± 1·2 (schwach)
12.	Trichlormilchsäure	2533 ± 0·5
13.	Phtanilsäure	2533 ± 1·8 (sehr schwach)
14.	Glykolsäure	2534 ± 0·9
15.	Überchlorsäure	(schwacher Schatten)
16.	Salicylsäure	(schwacher Schatten)
17.	Monochloressigsäure	2534 ± 1·5
18.	Milchsäure	2533 ± 0·6
19.	*o*-Nitrobenzoësäure	2534 ± 0·8
20.	Schwefelsäure	2554 ± 1·5

Der Anblick der Photogramme (Tafel II, Fig. 21 und 22) zeigt für die Mehrzahl der Salze wie gewöhnlich vollkommen übereinstimmende Spektra. Doch macht sich schon in Nr. 10, Figur 21 eine kleine Abweichung geltend, insofern der Absorptionsstreif merklich weniger intensiv ist, und in Figur 22 sind die Spektra 11, 13, 15 und 16 von den übrigen, sowie namentlich auch voneinander erheblich verschieden. Dieser Erscheinung geht das Verschwinden des scharfen Absorptionsstreifens bei subjektiver Beobachtung, wie natürlich, vollkommen parallel.

Was die Erklärung dieser Abweichung anlangt, so ist zunächst zu betonen, dass es sich hier nicht um Hydrolyse handeln kann. Denn Salze schwacher Säuren, wie Lävulin-, Essig- und Buttersäure, verhalten sich vollkommen normal, und von den Säuren, welche die Abweichung zeigen, sind die meisten mittelstark; Unterschwefelsäure (Nr. 11) ist sogar an Stärke der Salzsäure vergleichbar. Dagegen zeigte eine eingehendere Untersuchung, dass die fraglichen Salze unlöslich sind. Von der Unterschwefelsäure habe ich die Neigung, unlösliche Farbsalze zu bilden, schon erwähnt, dagegen war mir die Bildung eines unlöslichen Salzes der Überchlorsäure (Nr. 15) einigermassen unerwartet. An den verdünnten Lösungen war allerdings nicht viel zu sehen, da die Niederschläge kolloid verteilt waren und durchs Filter gingen; wurde die Wechselzersetzung dagegen in etwas stärkerer Lösung (100 l) vorgenommen, so schieden sich die entstandenen Salze in Flocken oder Häuten aus, und waren leicht als unlöslich zu erkennen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass gegebenen Falles diese Erscheinungen in ähnlicher Weise analytisch verwertet werden können, wie dies bei dem Jodeosin-Aluminium früher dargelegt worden ist.

10. Chrysanilin. Eine ähnlich wie beim Anilinviolett hergestellte Lösung von Chrysanilinsulfat wurde mit verschiedenen Baryumsalzen so zur Wechselwirkung gebracht, dass Lösungen in einer Verdünnung von 1060 l pro Äquivalent entstanden. Eine scharfe subjektive Messung liess sich nicht wohl ausführen, denn das Spektrum verliert zwar das Violett und Blau, die Grenze ist aber in diesem Gebiete stärkerer Dispersion und geringerer subjektiver Helligkeit sehr wenig scharf. Die photographische Aufnahme wurde an den Salzen der folgenden zwanzig Säuren ausgeführt: 1. Unterschwefelsäure, 2. Phtalanilsäure, 3. Trichlormilchsäure, 4. Glykolsäure, 5. Überchlorsäure, 6. Salicylsäure, 7. Monochloressigsäure, 8. Milchsäure, 9. *o*-Nitrobenzoësäure, 10. Schwefelsäure, 11. Lävulinsäure, 12. Essigsäure, 13. Chlorsäure, 14. Benzoësäure, 15. Salzsäure, 16. Sulfanilsäure, 17. Salpetersäure, 18. Phtalamidoessigsäure, 19. Buttersäure, 20. Phenylpropiolsäure. Die beiden erstgenannten Säuren bilden mit dem Chrysanilin Salze, welche auch bei der Verdünnung von über 1000 l noch nicht völlig löslich sind; die Flüssigkeiten enthielten einen gelben Niederschlag und gaben abweichende Spektra (Fig. 17, Nr. 1 und 2). Die übrigen 18 Salze zeigten dagegen keinen Unterschied. Auf der Tafel II befinden sich nur die Spektra der Salze 1—10; das Negativ der anderen verunglückte nach Abschluss der Arbeit und konnte deshalb nicht wiedergegeben werden.

11. Chrysoïdin. Ein Fall, welcher dem bei der Rosolsäure beobachteten sehr ähnlich ist, konnte beim Chrysoïdin nachgewiesen werden. Das wie gewöhnlich bereitete Sulfat ergab bei der Umsetzung mit den Baryumsalzen die auf Tafel II, Fig. 18 wiedergegebenen Absorptionsspektra, welche den Salzen der 1. Lävulinsäure, 2. Essigsäure, 3. Chlorsäure, 4. Benzoësäure, 5. Chlorwasserstoffsäure, 6. Sulfanilsäure, 7. Salpetersäure, 8. Phtalamidoessigsäure, 9. Buttersäure, 10. Phenylpropiolsäure zugehören. Wie man sieht, sind sie keineswegs gleich, und zwar kommt meist den Salzen schwächerer Säuren die geringere Absorption zu. Völlig regelmässig ist in dieser Gruppe die Beziehung nicht zum Ausdruck gelangt, da sehr kleine Unterschiede in der Neutralität einen sehr bedeutenden Einfluss auf die Hydrolyse haben; dass aber die letztere wirklich der Grund der vorhandenen Abweichungen ist, geht sehr deutlich aus Fig. 23 hervor. Die in dieser Gruppe photographierten Lösungen entsprechen denen der Fig. 18, nur enthalten sie sämtlich neben dem neutralen Chrysoïdinsalz ein Äquivalent der entsprechenden Säure im freien Zustande. Wie man sieht, sind die Unterschiede so gut wie völlig verschwunden; nur die den Salzen der schwächsten Säuren

zukommenden Spektra, nämlich 1. (Lävulinsäure), 2. (Essigsäure), 3. (Benzoësäure) und 9. (Buttersäure) lassen noch ganz geringe Spuren von Hydrolyse erkennen.

Die Spektra der Fig. 24 sind gleichfalls mit sauren Lösungen erhalten worden; sie sind so übereinstimmend, wie gewöhnlich. Die zugehörigen Säuren sind: 11. Unterschwefelsäure, 12. Trichlormilchsäure, 13. Phtalanilsäure, 14. Glykolsäure, 15. Überchlorsäure, 16. Salicylsäure, 17. Monochloressigsäure, 18. Milchsäure, 19. *o*-Nitrobenzoësäure, 20. Schwefelsäure. Die Verdünnung betrug stets 1325 l pro Äquivalent.

12. Schluss. Die vorstehend geschilderten Untersuchungen liessen sich ins unbegrenzte ausdehnen. Ich habe geglaubt, mich vorläufig mit dem Studium von etwa 300 Fällen begnügen zu können, da dieselben die Frage, ob Salze mit einem und demselben farbigen Ion in verdünnten Lösungen verschiedene Spektra zeigen, oder gleiche, einstimmig in letzterem Sinne entschieden haben. Als Ursachen, welche die Erkennung dieser einfachen Beziehung stören können, wurde einerseits im Falle schwacher Säuren oder Basen die Hydrolyse erkannt, andererseits die Bildung nicht löslicher und demgemäss nicht sich dissociierender Salze. Die erste Störung kann leicht durch Anwendung eines geeigneten Überschusses von dem zweiten Bestandteil des Salzes, der Base oder Säure, erkannt und unschädlich gemacht werden. Die zweite Störung kann unter Umständen sich der Erkennung durch den unmittelbaren Augenschein entziehen, wenn die entstehenden unlöslichen Salze sich in kolloider Aufschlämmung befinden. Solche Fälle können aber, selbst wenn eine Abscheidung durch die bekannten Mittel wegen der grossen Verdünnung der Lösung nicht gelingt, sicher durch die Änderung des elektrischen Leitvermögens erkannt werden, wie das oben dargelegt worden ist.

Wie stets bei derartigen Arbeiten, ist bei der Untersuchung der vorbeschriebenen Erscheinungen neben dem allgemeinen Ergebnis eine Reihe von Fragen und Aufgaben zutage getreten, welche ein weiteres Eindringen beanspruchen, als ihnen hier zuteil geworden ist. Ich hoffe in nicht zu langer Zeit hierüber weiteres berichten zu können.

Leipzig, am 1. Januar 1892.

Über die Bestimmung der elektrolytischen Dissociation von Salzen mittelst Löslichkeitsversuchen.

Von

Arthur A. Noyes.

Mit 1 Textfigur.

1. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung. Zweck der Untersuchung.

Die Theorie des Einflusses, welchen ein dissociiertes Salz auf die Löslichkeit eines anderen ausübt, ist vor etwa zwei Jahren von Nernst[1]) entwickelt worden. Wegen der Begründung dieser Theorie muss ich auf die ursprüngliche Nernstsche und auf meine frühere Abhandlung[2]) verweisen, hier will ich nur an die Hauptsätze der Löslichkeitsbeeinflussung und die wichtigsten Formeln erinnern.

Die zwei folgenden Prinzipien bilden die Grundlage dieser Theorie:

1. In einer gesättigten Lösung von einem teilweise dissociierten Stoffe bleibt der undissociierte Anteil desselben unverändert, auch wenn ein anderer dissociierter Stoff zugesetzt wird.

2. Das Produkt der aktiven Massen der Dissociationsprodukte (der Ionen) des Stoffes, womit die Lösung gesättigt ist, bleibt auch konstant.

Die Gültigkeit dieser Hauptsätze hängt von der Erfüllung zweier Bedingungen ab: erstens, der Zusatz des zweiten Stoffes darf nicht so

---

[1]) Diese Zeitschrift 4, 372. [2]) Diese Zeitschrift 6, 241.

gross noch von solcher Beschaffenheit sein, dass er eine merkliche Änderung des Lösungsmittels verursacht; zweitens, es darf keine spezielle chemische Einwirkung zwischen den gelösten Substanzen, wie z. B. die Bildung eines Doppelsalzes, stattfinden.

Für den einfachsten Fall, wo die ursprüngliche und die zugesetzte Substanz ein Ion gemeinschaftlich haben und wo beide Substanzen binäre Elektrolyte sind, ergeben sich die folgenden Formeln als Ausdrücke der zwei Hauptsätze:

$$m_0 (1 - a_0) = m (1 - a) \qquad (1)$$

$$(m_0 a_0)^2 = ma (ma + x a_1) \qquad (2)$$

worin m_0 die Löslichkeit des Körpers ohne Zusatz, m die Löslichkeit nach dem Zusatz der Menge x eines anderen Körpers mit gleichem Ion, a_0 die Dissociation des ersten Körpers in gesättigter Lösung ohne Zusatz, a die Dissociation desselben bei Gegenwart des zugesetzten Körpers und a_1 die Dissociation des letzteren. Formel (2) zeigt uns die Konstanz des Produkts der Mengen der Ionen, denn $m_0 a_0$ ist die Menge von jedem der beiden Ionen vor dem Zusatz und ma ist die Menge des nicht zugesetzten Ions und $(ma + xa_1)$ die Menge des zugesetzten Ions nach dem Zusatz.

Löst man diese beiden Gleichungen nach m, die Löslichkeit nach dem Zusatz, so bekommt man:

$$m = m_0 \frac{1 - a_0}{1 - a}$$

und

$$m = -\frac{x a_1}{2a} + \sqrt{m_0{}^2 \frac{a_0{}^2}{a^2} + \frac{x^2}{4} \cdot \frac{a_1{}^2}{a^2}}$$

Es ist klar, dass man mittelst dieser Formeln aus der Löslichkeit eines Salzes in reinem Wasser seine Löslichkeit bei Gegenwart irgend einer zugesetzten Menge x eines anderen Salzes berechnen kann, wenn nur die Dissociationswerte (a_0, a_1 und a) bekannt sind. Die Dissociation eines Salzes ergiebt sich aber bekanntlich, wenigstens annähernd, aus dem Verhältnis der molekularen elektrischen Leitfähigkeit seiner Lösung bei der fraglichen Konzentration zu der molekularen Leitfähigkeit bei äusserster Verdünnung.

Es war nun der Zweck meiner früheren Untersuchung über Löslichkeitsbeeinflussung die Nernstsche Theorie zu prüfen, und Versuche mit elf verschiedenen Paaren von Salzen zeigten in der That, dass die mittelst dieser Theorie berechneten Werte sich in ziemlich naher Über-

einstimmung mit den experimentell gefundenen befanden. Zwischen diesen existierten jedoch Unterschiede, welche unzweifelhaft weit grösser als die Versuchsfehler waren, und welche immer in derselben Richtung lagen. Man hat guten Grund zu glauben, dass die Ursache dieser Abweichungen die Ungenauigkeit der in der Berechnung angewandten Dissociationswerte ist, derart, dass die Annahme, dass Dissociation und molekulare Leitfähigkeit bei den Salzen genau proportional sind, unrichtig ist und nicht, dass die Gesetze der chemischen Massenwirkung, worauf die Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung beruht, in diesem Falle ungültig sind.

Diese Verschiedenheit zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Löslichkeit führte mich zur Anwendung von Löslichkeitsversuchen als einer unabhängigen Methode, um die Dissociation der Salze zu bestimmen; denn gerade wie die Löslichkeit m eines Salzes in Gegenwart eines anderen berechnet werden kann, wenn die Werte der Dissociation bekannt sind, so kann umgekehrt der Grad der Dissociation aus den experimentell erhaltenen Werten der Löslichkeit bestimmt werden. Von den verschiedenen physikalischen Eigenschaften der Lösungen, die von der Dissociation der gelösten Substanz abhängen, ist die elektrische Leitfähigkeit die einzige, welche bis jetzt ein genaues Mass davon geliefert hat. Andere Eigenschaften, wie der Gefrierpunkt und der Dampfdruck, weichen im Falle verdünnter Lösungen so wenig von denen des reinen Lösungsmittels ab, dass die Versuchsfehler sie zu Eigenschaften von geringem Werte in der Bestimmung der Dissociation machen; für konzentrierte Lösungen dagegen geben sie ungenaue Resultate, wegen der Abweichung von dem Avogadroschen Gesetz.

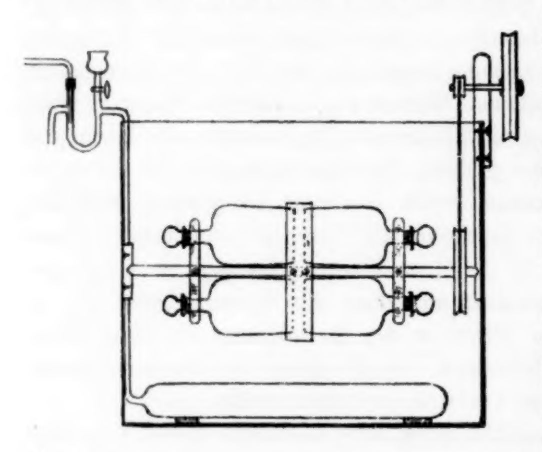
Aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen haben Ostwald und andere die Dissociation einer grossen Anzahl organischer Säuren bestimmt, und die so erhaltenen Werte variierten mit der Konzentration in beinahe allen Fällen in der von den allgemeinen Dissociationsgesetzen geforderten Weise, eine Thatsache, die allein ein sehr starker Beweis ihrer Genauigkeit ist. In Bezug auf die besseren Leiter jedoch, wie die meisten Salze, starke Säuren und Basen, ändern sich die durch die Leitfähigkeit angegebenen Dissociationswerte nicht in Übereinstimmung mit den Dissociationsgesetzen, sondern sie nehmen mit der Zunahme der Konzentration viel langsamer ab, als diese Gesetze es erfordern, was an und für sich ein Kennzeichen der Unrichtigkeit ist. Besonders nachdem ich bewiesen hatte, dass der Löslichkeitseffekt eine geringere Dissociation in den konzentrierteren Lösungen anzeigte, als die aus der Leitfähigkeit abgeleitete, ergaben sich starke Gründe, die genaue

Proportionalität zwischen Dissociation und Leitfähigkeit zu bezweifeln und grösseres Vertrauen in die Resultate von Löslichkeitsversuchen zu setzen.

Diese Betrachtungen und die grosse Wichtigkeit einer genauen Kenntnis der Dissociationskonstanten in allen Anwendungen der Theorie der elektrolytischen Dissociation veranlassten mich, die gegenwärtige Untersuchung vorzunehmen, deren besonderer Zweck ist, die Dissociation der Chloride der verschiedenen Metalle zu studieren.

2. Beschreibung der Versuche.

Zwei Reihen von Versuchen fanden statt; in der einen wurde Thalliumchlorür, in der anderen Bleichlorid als die Substanz genommen, mit der die Lösung gesättigt war, und es wurde die Löslichkeit jeder dieser beiden Verbindungen in Lösungen, die verschiedene bekannte Mengen anderer Metallchloride enthielten, festgesetzt.



Eine 0·2-normale und eine 0·05-normale Lösung jedes der Chloride, dessen Effekt auf die Löslichkeit zu bestimmen war, wurde dadurch bereitet, dass man die festen Substanzen, wenn dies ausführbar war, wog, und wenn dieses nicht möglich war, die Lösungen mit salpetersaurem Silber titrierte.

Genau 100 ccm von jeder dieser Lösungen wurden in eine kleine Flasche gethan, und ein Überschuss des Thallium- oder Bleichlorids wurde in der Form eines feinen, trockenen Pulvers hinzugefügt. Die Flaschen wurden mit eng anschliessenden Korken verstopft und in ein Bad gelegt, das mittelst eines Regulators von der von Ostwald beschriebenen Art in unveränderlicher Temperatur erhalten wurde. Alle Versuche wurden bei einer Temperatur von 25° angestellt.

Um beständige Bewegung und dadurch geschwinde Sättigung sicher zu machen, wurde eine Maschine auf die in der vorstehenden Skizze illustrierte Weise gebaut.

An den Mittelpunkt eines horizontalen Messingschaftes, der innerhalb des Thermostaten angebracht ist, wurden zwei ringförmige Metallbänder gelötet, deren Durchmesser so beschaffen war, dass die Böden der zu schüttelnden Flaschen gerade in sie hineinpassten. Um die Flaschen in ihrer horizontalen Lage festzuhalten, wurde der Hals von einer jeden derselben zwischen zwei elastische Metallstücke eingeklemmt, die an den Schaft nahe bei seinen Endpunkten befestigt wurden. Auf diese Art wurden vier Flaschen angebracht und mittelst Gummibänder, die um sie herumgingen, konnten noch vier an den Schaft befestigt werden, so dass man also im ganzen acht Flaschen zur selben Zeit leicht rotieren lassen konnte. Ein Gummiriemen, der über ein Rad nahe dem Ende des Schaftes und über ein zweites kleineres Rad auf einer horizontalen Achse an der Spitze des Thermostaten ging, diente dazu, die Kraft von einem kleinen elektrischen Motor zu übertragen. Der Schaft machte ungefähr zwanzig Umdrehungen in der Minute; das Herumschütteln der Lösungen genügte, um die feineren Partikel der festen Substanzen in Suspension zu erhalten, während die gröberen Partikel die Seiten der Flasche entlang rollten, so lange sie in Bewegung war. Die Lösungen wurden drei Stunden lang bewegt; die Flaschen wurden dann von dem Schaft entfernt und in einer senkrechten Lage auf ein durchbohrtes Brett innerhalb des Bades gestellt, wo man die Lösungen sich drei bis vier Stunden lang absetzen liess. Mittelst einer Pipette nahm man dann 50 ccm der klaren Lösung heraus und unterwarf sie einer Analyse; dann fügte man 50 ccm destilliertes Wasser zu den 50 ccm in der Flasche bleibenden, und die so gewonnene Lösung, welche die zugesetzte Substanz nur zur Hälfte der vorigen Konzentration (0·1- oder 0·025-normal) enthielt, war für eine zweite Rotation fertig. Was das Thallium-Chlorür betrifft, so wurden Versuche mit vier verschiedenen Konzentrationen gemacht: 0·2-, 0·1-, 0·05- und 0·025-normal; beim Bleichlorid wurde die letztere wegen seiner viel grösseren Löslichkeit ausgelassen.

3. Versuche mit Thallium-Chlorür und den Alkali-Chloriden.

Die Substanzen, deren Einfluss auf die Löslichkeit von Thallium-Chlorür zuerst untersucht wurde, waren die Chloride der Alkalimetalle, Kalium, Natrium und Ammonium. Das Kalium- und Natrium-Chlorid wurde aus den im Handel vorkommenden chemisch reinen Salzen bereitet, indem die Lösungen mit Salzsäure gefällt und die Niederschläge dann geglüht wurden. Das Ammonium-Chlorid wurde durch Ausfällen und darauf folgende Sublimation gereinigt.

Da die betreffenden Versuche die Ausführung von mehr als 100 Bestimmungen in sich schlossen, so war es höchst wünschenswert, ja sogar unumgänglich nötig, eine einfache volumetrische Methode zur Bestimmung des Thalliums zu finden. Von den verschiedenen Verfahren, die man vorgeschlagen hat, fand ich, dass die Titration mit Kaliumpermanganat, wodurch Thalliumoxydul in Thalliumoxyd verwandelt wird (Tl_2O zu Tl_2O_3), die bei weitem befriedigendste Methode ist. Da diese Methode, die, wie es scheint, von E. Willm[1]) entdeckt wurde, nur wenig angewandt worden und da sie durchaus zuverlässig ist, so mag es am Platze sein, sie kurz zu beschreiben.

Eine Chamäleon-Lösung, ungefähr $^1/_{25}$ normal, wurde gegen Thallosulfat titriert, welches Salz man leicht durch Krystallisation vollkommen rein erhält, und welches wasserfrei und nicht hygroskopisch ist. Portionen von ungefähr 0·1 Gramm werden in Wasser gelöst, die Lösung wird zu 200 ccm verdünnt, 10 ccm Salzsäure von 1·2 spez. Gew. werden dazugesetzt und die Chamäleonlösung wird ziemlich langsam hinzugefügt, bis die schwächste blassrote Farbe bemerkbar ist. Der Endpunkt ist äusserst scharf und die Farbe dauert einige Minuten. Die Thalliumlösung muss bis zu dem angegebenen Punkt verdünnt werden, um das Niederschlagen von Thalliumchlorür zu vermeiden. Innerhalb gewisser Grenzen bleibt es sich gleich, welches die Menge der zugesetzten Salzsäure ist; z. B. fand man, dass bei 12 ccm der Endpunkt ebenso scharf war als bei 10 ccm. Bei 20 ccm jedoch verschwand die blassrote Farbe des Endpunktes so schnell, dass die Resultate unzuverlässig waren. Mit 8 ccm schied sich das braune Manganperoxydhydrat gegen das Ende der Titration aus. Es ergab sich infolge besonderer Versuche, dass die Gegenwart von metallischen Chloriden keinen Einfluss auf das Resultat ausübte. Diese analytische Methode wurde in allen Fällen angewandt, wo Chloride zu Thalliumchlorür zugesetzt wurden.

Die mit den drei Alkalichloriden erhaltenen Resultate finden sich auf der folgenden Tabelle. Die hier sowie überhaupt in dieser Abhandlung gegebenen Zahlen bezeichnen die Anzahl der in einem Liter aufgelösten Äquivalente.

Aus diesen Resultaten ergiebt sich alsbald, dass die drei Substanzen Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid praktisch den gleichen Einfluss auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür ausüben, was auch in Bezug auf alle studierten Konzentrationen gilt. Es folgt also sogleich, dass diese drei Chloride bei denselben Konzentrationen

---

[1]) Repertoire de chimie pure, 5, 352. 1863.

gleich dissociiert sind, oder mit anderen Worten, dass sie dieselbe Dissociationsconstante haben.

Tabelle I. *TlCl* in Gegenwart von *KCl*, *NaCl* und NH_4Cl.

Zugesetztes Salz.	Seine Konzentration	Löslichkeit von *TlCl*	Mittelwert der Versuche	Mittelwert für die drei Salze
Keins	0	0·01611[1]	—	—
—	—	0·01619[1]	—	—
—	—	0·01619[2]	0·01612	0·01612
—	—	0·01604[2]	—	—
—	—	0·01607[2]	—	—
KCl	0·025	0·00871	0·00872	—
—	—	0·00872	—	—
NaCl	—	0·00870	0·00869	0·00872
—	—	0·00868	—	—
NH_4Cl	—	0·00876	0·00877	—
—	—	0·00878	—	—
KCl	0·05	0·00591	—	—
—	—	0·00594	0·00593	—
—	—	0·00593	—	—
NaCl	—	0·00593	0·00592	0·00592
—	—	0·00590	—	—
NH_4Cl	—	0·00594	—	—
—	—	0·00589	0·00593	—
—	—	0·00597	—	—
KCl	0·1	0·00400	0·00399	—
—	—	0·00398	—	0·00397
NaCl	—	0·00395	0·00395	—
—	—	0·00394	—	—
KCl	0·2	0·00267	0·00265	—
—	—	0·00263	—	—
NaCl	—	0·00273	0·00271	0·00269
—	—	0·00268	—	—
NH_4Cl	—	0·00269	0·00271	—
—	—	0·00273	—	—
KCl	0·8	0·00170	0·00170	—

4. Dissociation der Alkalichloride.

Ehe wir jedoch die absoluten Werte der Dissociation des zugesetzten Salzes bestimmen können, ist es nötig, dass wir etwas über die des Thalliumchlorürs wissen, denn die Verminderung der Löslichkeit eines Salzes hängt eben so sehr von seiner eigenen Dissociation ab, wie von der des zugesetzten Salzes. Leider haben wir keine genaue Kenntnis von der Dissociation des Thalliumchlorürs; jedoch ist es wahrscheinlich, dass es bis zu demselben Grad dissociiert ist wie die Alkalichloride, da die drei einwertigen Metallchloride, die wir untersuchten, so vollständig in dieser Hinsicht miteinander übereinstimmen, und dies

[1]) Das Chlor nach Volhard bestimmt.

[2]) Das Thallium durch Titration mit Chamäleon bestimmt.

wird besonders wahrscheinlich, wenn wir die grosse Ähnlichkeit der Kalium- und Thallium-Salze betrachten. Übrigens ist hier zu erwähnen, dass Ostwald gezeigt hat, dass Kalium-, Natrium- und Thalliumhydrat gleich dissociiert sind, denn sie verseifen den Essigäther mit derselben Geschwindigkeit[1]).

Auf jeden Fall muss diese sehr wahrscheinliche Voraussetzung vorläufig gemacht werden, und auf ihr beruhen die in dieser Abhandlung angestellten Berechnungen. Wenn man jemals eine genauere Kenntnis der Dissociation von Thalliumchlorür erhält, können die Resultate in der entsprechenden Weise korrigiert werden. Man wird nun sehen, dass diese Voraussetzung für die Berechnung der Dissociation des zugesetzten Salzes genügt, da keine eingehendere Kenntnis der Dissociation von Thalliumchlorür erforderlich ist.

Die zwei Gleichungen, die am Anfange dieses Artikels als der mathematische Ausdruck der Grundprinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung gegeben wurden, sind:

$$m_0(1-a_0) = m(1-a) \tag{1}$$

und

$$m_0^2 a_0^2 = ma(ma + xa_1) \tag{2}$$

Diese Gleichungen enthalten drei unbekannte Grössen, a_0, a und a_1, und können deshalb nicht unmittelbar gelöst werden. Wenn wir jedoch die eben besprochene Voraussetzung machen, dass die Dissociationskonstante C für das zugesetzte und das ursprüngliche Salz denselben Wert hat, so haben wir den Dissociationsgesetzen gemäss für das erstere:

$$Cx(1-a_1) = xa_1(ma + xa_1)$$

und für das letztere:

$$Cm(1-a) = ma(ma + xa_1),$$

woher:

$$\frac{a_1}{1-a_1} = \frac{a}{1-a}, \text{ oder } a_1 = a.$$

Das heisst, die Dissociation des zugesetzten Salzes in der gesättigten Lösung des ursprünglichen Salzes ist dieselbe wie die Dissociation des letzteren in der Lösung des ersteren. Gleichung (2) wird also

$$m_0^2 a_0^2 = m^2 a_1^2 + mxa_1^2$$

und, indem wir diese mit Gleichung (1) unter Eliminierung von a_0 verbinden und nach a_1 lösen, erhalten wir:

[1]) Journal für praktische Chemie, **35**, 121. Die Konstanten, die die relative Geschwindigkeit der Reaktionen in den drei Fällen darstellen, sind respektive 161, 162 und 158. Die angewandten Lösungen waren jedoch ziemlich verdünnt.

$$a_1 = \frac{m_0 - m}{x}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right) \quad (3)$$

wodurch die Dissociation, den verschiedenen Konzentrationen entsprechend, berechnet werden kann.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass die Dissociation a_1 nicht die Dissociation der zugesetzten Menge x in reinem Wasser ist, sondern sie ist ihre Dissociation in Gegenwart der Menge m des Salzes, womit die Lösung gesättigt ist. Um die Konzentration y des Salzes in reinem Wasser, der die Dissociation a_1 entspricht, zu bestimmen, sind die folgenden zwei Dissociationsformeln zu betrachten:

$$C = \frac{xa_1\,(ma + xa_1)}{x\,(1 - a_1)} \quad \text{und} \quad C = \frac{y^2 a_1{}^2}{y\,(1 - a_1)},$$

woraus unter Verbindung dieser Gleichungen folgt:

$$y = x + m\,\frac{a}{a_1} \quad (4)$$

oder, in dem Falle, den wir jetzt in Betracht ziehen, wo $a = a_1$ ist, ist $y = x + m$.

Auf Tabelle II finden sich die Werte der Dissociation aus den Resultaten der vorhergehenden Tabelle mittelst Formel (3) berechnet. Da die Unterschiede im Löslichkeitseffekt der drei verschiedenen Salze gering und unregelmässig sind und wahrscheinlich in der Hauptsache auf Versuchsfehlern beruhen, so wurde bloss eine einzige Berechnung für jede Konzentration gemacht, und in dieser Berechnung wurden die Mittelwerte von m in der fünften Kolumne der Tabelle I angewandt. Die erste Kolumne der folgenden Tabelle giebt den Wert von x, die zugesetzte Menge des Salzes; die zweite den von $y = m + x$, die Konzentration des Salzes in reinem Wasser, der die Dissociation a_1 in der dritten Kolumne, in Prozenten angegeben, entspricht. In der vierten Kolumne unter C findet sich der Wert der Dissociationskonstanten $C = \frac{1 - a_1}{a_1{}^2 y}$. In der fünften unter $100\,a_1$ (ber.) findet sich der Wert der Dissociation, welcher dem Mittelwert der Konstanten 4·4 entspricht. Und in der letzten Kolumne findet sich $100\,a_0$, die Dissociation des Thalliumchlorürs in gesättigter Lösung in reinem Wasser (Konzentration 0·01612), und zwar mittelst Formel (1) für jeden Wert von m und a_1 berechnet.

Tabelle II. Dissociation von KCl, $NaCl$ und NH_4Cl.

x	y	$100\,a_1$	C	$100\,a_1$ (ber.)	$100\,a^0$
0·025	0·0337	87·8	4·7	88·4	93·4
0·050	0·0559	83·1	4·4	83·0	93·8
0·100	0·1040	74·3	4·5	74·6	93·7
0·200	0·2027	65·0	4·1	63·8	94·2

Obgleich die Dissociation zwischen 65 und 88 Prozent variiert, so bleibt doch der Wert der theoretischen Dissociationskonstanten ungefähr derselbe. Man muss sich erinnern, dass Fehler in der Dissociation sich in dieser Konstante sehr vermehren. Ein Vergleich der Zahlen in der fünften Kolumne, die aus dem Mittelwerte der Konstanten (4·4) berechnet sind, mit denen in der dritten giebt einen besseren Begriff von dem Grad der Übereinstimmung mit dem Dissociationsgesetz, als die Konstante selbst. In den drei verdünnten Lösungen ist die Übereinstimmung innerhalb $^7/_{10}$ eines Prozentes, während in der konzentriertesten, wo der Fehler in der Dissociation wegen der geringen Löslichkeit und wegen theoretischer Gründe ohne Zweifel gross ist, der Unterschied ungefähr zwei Prozent beträgt. Den hier gegebenen Beweis, dass die Gesetze der Massenwirkung auf elektrolytische Dissociation in Bezug auf Salze anwendbar sind, betrachte ich als eines der wichtigsten Resultate dieser Untersuchung.

Es gewährt besonderes Interesse, diese Werte der Dissociation und der Dissociationskonstante mit der von der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten zu vergleichen. Auf Tabelle III finden sich die Resultate der zwei Methoden nebeneinander. Die Werte von Kohlrausch[1]) der Leitfähigkeit von Chlorkalium bilden die Grundlage der Berechnung der Dissociation, welche wie gewöhnlich als dem Verhältnis $\left(\frac{\mu_v}{\mu\infty}\right)$ der molekularen Leitfähigkeit bei irgend einer Verdünnung v zu der bei äusserster Verdünnung gleich angenommen wird. Die aus den Löslichkeitsversuchen abgeleitete Dissociation ist nach den obigen Resultaten für die runden Konzentrationswerte 0·03, 0·05, 0·1 und 0·2 mittelst der Konstante interpoliert worden.

Aus der folgenden Tabelle wird ersichtlich, dass die zwei Methoden bloss in Bezug auf die grösste Verdünnung (0·016-normal) praktisch zu derselben Dissociation führen, und dass in allen anderen Fällen bedeutende Unterschiede bestehen, die sich vergrössern, je mehr die Konzentration zunimmt, und die bei der grössten Konzentration (0·2-

[1]) Annalen der Physik und Chemie, **26**, 195.

normal) den grossen Betrag von 17·6 % erreichen. Ausserdem giebt die elektrische Leitfähigkeit Werte der Dissociation, welche alle grösser sind, als die aus den Löslichkeitsversuchen deduzierten; also stimmen die Unterschiede dem Sinne nach mit den in meinen früheren Untersuchungen angegebenen überein [1]).

Tabelle III. Vergleich der Dissociation von *KCl*, wie sie aus der elektrischen Leitfähigkeit und aus Löslichkeitsversuchen bestimmt ist.

Konzentration	(A) Dissociation von Löslichkeitsvers.	(B) Dissociation von elektr. Leitfähigk.	Konstante dem (A) entsprechend	Konstante dem (B) entsprechend
0·016	93·8	93·3	(4·4)	4.8
0·03	88·7	91·0	4·7	3·6
0·05	84·3	89·1	4·4	2·8
0·1	74·8	86·1	4·5	1·9
0·2	65·2	82·8 [2])	4·1	1·3

Die Werte der Dissociationskonstanten in den zwei Fällen bedürfen weniger Bemerkungen. Die Thatsache, dass die aus dem Löslichkeitseffekt berechneten Dissociationswerte mit der Verdünnung auf die von den Dissociationsgesetzen geforderte Weise sich verändern, während die aus der Leitfähigkeit berechneten bedeutend davon abweichen, ist an und für sich ein starker Beweis der Richtigkeit der ersteren.

Die Bestimmung der Dissociation der Salze aus der elektrischen Leitfähigkeit scheint deshalb nicht mehr gerechtfertigt, ausgenommen im Falle sehr verdünnter Lösungen. Man hat immer vermutet, dass diese Methode auf beträchtliche Konzentrationen unanwendbar ist; aber da Ostwald ihre Anwendbarkeit bis auf $^1/_8$-normal in Bezug auf viele organische Säuren gezeigt hat, so wurde sie für Salze und anorganische Säuren für gleich starke Lösungen als richtig angenommen. Es scheint mir jedoch, dass die Resultate anzeigen, dass die Grenze der Anwendbarkeit der Methode weniger von der Konzentration der Lösung abhängt, als von der Konzentration der Ionen; mit anderen Worten, dass die elektrische Leitfähigkeit richtige Werte der Dissociation angiebt, so lange als die Zahl der Ionen einen gewissen verhältnismässig geringen Betrag nicht überschreitet; daraus erklärt sich, dass organische Säuren, die im allgemeinen wenig dissociiert sind, sich durch die Methode bei viel grösseren Konzentrationen untersuchen lassen, als mehr dissociierte Körper wie Salze und starke Säuren.

Die Thatsache, dass die Leitfähigkeit der konzentrierteren Lösungen

[1]) Diese Zeitschrift, **6**, 249.

[2]) Aus Kohlrauschs Zeichnung graphisch interpoliert.

grösser ist, als der Dissociation der gelösten Substanzen entspricht, lässt sich durch die Teilnahme des Wassers selbst an der Leitung erklären; Wasser, das in reinem Zustand nur eine verschwindend kleine Anzahl Ionen enthält, wird nämlich bedeutend dissociiert, wenn Körper, besonders Elektrolyte, darin aufgelöst sind. Diese Erklärung wird durch die neuen Versuche von Le Blanc[1]) über die kleinste, für die Elektrolyse verschiedener Lösungen erforderliche elektromotorische Kraft unterstützt. Für diese fand er den gleichen Wert bei einer grossen Anzahl unähnlicher Säuren und Basen, und zog daraus den Schluss, dass dieselbe Substanz, das Wasser, bei allen primär elektrolysiert wurde. Es muss zugegeben werden, dass diese Hypothese eine viel einfachere und natürlichere Erklärung der Vorgänge der Elektrolyse darbietet als die ältere Annahme, wonach sekundäre Wirkungen die Hauptrolle spielen.

5. Versuche mit Thalliumchlorür und Chlorwasserstoffsäure.

Weiterhin wurde der Einfluss von Chlorwasserstoffsäure auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür untersucht. Die Resultate finden sich auf der folgenden Tabelle.

Tabelle IV. *TlCl* in Gegenwart von *HCl*.

Konzentration	Löslichkeit von *TlCl* in Gegenwart von *HCl*	Mittel der Versuche	Löslichkeit von *TlCl* in Gegenwart der Alkalichloride
0	—	0·01612	—
0·025	0·00870	0·00869	0·00872
—	0·00868	—	—
0·05	0·00586	0·00585	0·00592
—	0·00585	—	—
0·1	0·00384	0·00384	0·00397
—	0·00383	—	—
0·2	0·00255	0·00254	0·00269
—	0·00254	—	—

Chlorwasserstoffsäure vermindert also die Löslichkeit des Thalliumchlorürs in einem etwas grösseren Grade als die Alkalichloride; die Unterschiede sind jedoch nicht sehr bedeutend. Sie ist deshalb bis zu einem etwas grösseren Grade dissociiert.

6. Dissociation der Chlorwasserstoffsäure.

Um ihre Dissociation zu berechnen, gebrauchen wir wie vorher die Formeln (1) und (2), welche die drei unbekannten Quantitäten a_0,

[1]) Diese Zeitschrift, 8, 313.

a_1 und a enthalten. Aber da a_1 und a in diesem Falle nicht gleich sind, so kann die Gleichung (3), die sich aus ihrer Verbindung unter jener Voraussetzung ergiebt, nicht angewandt werden. Durch die schon beschriebenen Versuche jedoch ist der Wert von a_0 bestimmt worden, und er findet sich in der letzten Kolumne der Tabelle II (Mittelwert = 0·938). Gleichungen (1) und (2) können nun deshalb für a_1 und a mit dem folgenden Resultate gelöst werden;

$$a_1 = \frac{2m_0 a_0 - (m_0 - m)}{x\left(\frac{m_0 a_0}{m_0 - m} - 1\right)} \tag{5}$$

$$a = \frac{(m_0 - m)^2}{m\big(x a_1 - 2(m_0 - m)\big)} \tag{6}$$

Die Konzentration der Säure in reinem Wasser, y, welcher die Dissociation a_1 entspricht, berechnet sich nach Gleichung (4), wie oben gezeigt.

Tabelle V. Dissociation von HCl.

y	0·0337	0·0557	0·1037	0·2021
$100 a_1$ (für HCl)	88·2	84·7	77·7	73·5
$100 a_1$ (für KCl)	87·8	83·1[1]	74·3	65·0

Konzentration	(A) Dissociation aus Löslichkeitsvers.	(B) Dissociation aus der elektr. Leitfähigk.	Konstante der Spalte (A) entsprechend	Konstante der Spalte (B) entsprechend
0·03	89·1	95·7	4·6	1·6
0·05	85·4	94·6	4·0	1·2
0·1	78·1	92·1	3·6	0·9
0·2	73·2	89·9[2]	2·5	0·6

Die erste Tabelle enthält die direkt aus den Versuchen berechneten Werte, und die zweite die für die Konzentrationen 0·03, 0·05, 0·1, 0·2 interpolierten.

Hier wiederum ist die aus dem Löslichkeitseffekt abgeleitete Dissociation viel geringer, als die aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleitete, und die Unterschiede sind sogar bedeutend grösser, als die in Bezug auf die Alkalichloride. Die Dissociationskonstante, die den Löslichkeitswerten entspricht, ist nicht gänzlich befriedigend, obgleich viel besser, als die den Leitfähigkeitswerten entsprechende. Es ist augen-

[1]) Aus den Kohlrauschschen Versuchen unter der Annahme $\mu\infty = 352$ berechnet.

[2]) Mittelst des Kohlrauschschen Planes interpoliert ($\mu_r = 316·2$).

scheinlich entweder anzunehmen, dass die Dissociationsgesetze von der Chlorwasserstoffsäure bei den in Betracht gezogenen Konzentrationen nicht vollständig befolgt werden, oder dass die Annahme, welche die Berechnung in sich schliesst, dass das Lösungsvermögen der verdünnten Chlorwasserstoffsäure dasselbe wie das des Wassers ist, nicht gänzlich richtig ist. Man muss sich fortwährend erinnern, dass diese Annahme, die zweifelsohne für sehr konzentrierte Lösungen ungültig ist, im Falle gewisser Substanzen in verdünnteren Lösungen nicht absolut wahr sein mag. Auf jeden Fall zeigt die Richtung, in welcher die Konstante sich verändert — da sie ohne Zweifel für die verdünnteren Lösungen der richtigen viel näher kommt —, dass die Dissociation nicht grösser als die gegebenen Werte sein kann, sondern wahrscheinlich geringer ist.

Es ist deshalb keine Hoffnung einer Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitswerten vorhanden, und die aus der Löslichkeit berechneten sollten, wie mir scheint, vorläufig als die wahrscheinlichsten betrachtet werden.

7. Versuche mit Thalliumchlorür und Thallonitrat und Chlorat. Dissociation der letzteren zwei Salze.

Das angewandte Thallonitrat wurde dadurch bereitet, dass man metallisches Thallium in Salpetersäure auflöste und das Produkt aus heissem Wasser umkrystallisierte. Das Thallochlorat wurde durch doppelte Zersetzung zwischen Thallosulfat und Baryumchlorat dargestellt. Die Menge des in Gegenwart jedes Salzes aufgelösten Thalliumchlorürs ergab sich nicht wie früher mittelst einer Bestimmung des Thalliums, sondern durch eine des Chlors, welche (nach Volhard) bei dem Nitrat volumetrisch und bei dem Chlorat gewichtsanalytisch gemacht wurde.

Tabelle VI. $TlCl$ in Gegenwart von $TlNO_3$ und $TlClO_3$.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von $TlCl$	Dissociation des zugesetzten Salzes ($100\,a_1$)	Entsprechende Konzentration (y)	Dissociations-Konstante
Keins	0	0·01612	—	—	—
$TlNO_3$	0·025	0·00883	85·5	0·0342	5·8
—	0·05	0·00626	76·5	0·0569	7·1
—	0·1	0·00423	67·6	0·1048	6·8
$TlClO_3$	0·025	0·00897	83·2	0·0346	7·0
—	0·025	0·00894	—	—	—

Die Dissociation dieser beiden Salze ist in allen Fällen ein wenig geringer als die der Alkalichloride. Die Konstante beim Thallonitrat

zeigt unregelmässige Variationen, die wahrscheinlich auf Versuchsfehlern beruhen [1]).

8. Versuche mit Thalliumchlorür und den Chloriden von Magnesium, Calcium, Baryum, Kupfer, Zink und Mangan.

Die Wirkung der Chloride einer Anzahl von zweiwertigen Metallen auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür wurde dann studiert. Ich bereitete die Lösung des Magnesiumchlorids dadurch, dass ich metallisches Magnesium mit einer ungenügenden Menge von Salzsäure behandelte, die Lösung, die etwas alkalisch geworden war, klar abgoss und sie mit mehr Säure genau neutralisierte. Die von Calciumchlorid gewann ich, indem ich reines Calciumkarbonat in Salzsäure löste und ein wenig Kalk zusetzte, um das Niederschlagen von Magnesium und anderen Metallen herbeizuführen; dann wurde filtriert und genau mit Salzsäure neutralisiert. Die im Handelsverkehr vorkommenden chemisch reinen Salze verwandte ich in Bezug auf Baryum und Kupfer. Die Lösung von Zinkchlorid stellte ich mittelst doppelter Zersetzung zwischen Zinksulfat und Baryumchlorid. Das Manganchlorür wurde von Eisen nach Oxydierung mit Chlor durch Hinzufügen von Mangankarbonat und Umkrystallisieren befreit. Was das Baryumchlorid betrifft, so wurde das wasserfreie Salz ausgewogen. In allen anderen Fällen wurde die Lösung auf genau 0·2-normal mittelst einer bekannten Silbernitratlösung verdünnt.

Das Thallium wurde durch Chamäleonlösung, wie oben angegeben, bestimmt. Bei den Versuchen mit Kupfer musste dieses der blauen Farbe wegen durch Hinzufügung von Natronlauge entfernt werden, ehe man zur Titration schreiten konnte.

Die Resultate finden sich auf Tabelle VII.

Tabelle VII. *TlCl* in Gegenwart von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CuCl_2$.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von *TlCl*	Mittel der Versuche	Mittel für die sechs Salze
Keins	0	—	0·01612	—
$MgCl_2$	0·025	0·00901	0·00904	—
$MgCl_2$	0·025	0·00908	—	—
$CaCl_2$	0·025	0·00898	0·00899	—
$CaCl_2$	0·025	0·00899	—	—
$MnCl_2$	0·025	0·00897	0·00898	0·00901

[1]) Die Resultate mit Thallonitrat sind, fürchte ich, weniger genau, als die anderen in dieser Abhandlung gegebenen, denn obgleich die Versuche vielfach wiederholt wurden, erhielt ich keine genau übereinstimmenden Zahlen.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von $TlCl$	Mittel der Versuche	Mittel für die sechs Salze
$MnCl_2$	0·025	0·00898	—	—
$ZnCl_2$	0·025	0·00897	0·00899	—
$ZnCl_2$	0·025	0·00901	—	—
$CuCl_2$	0·025	0·00904	0·00905	—
$CuCl_2$	0·025	0·00907	—	—
$MgCl_2$	0·05	0·00617	0·00618	—
$MgCl_2$	0·05	0·00618	—	—
$CaCl_2$	0·05	0·00623	0·00624	—
$CaCl_2$	0·05	0·00626	—	—
$BaCl_2$	0·05	0·00618	0·00620	—
$BaCl_2$	0·05	0·00623	—	0·00620
$MnCl_2$	0·05	0·00617	0·00617	—
$MnCl_2$	0·05	0·00617	—	—
$ZnCl_2$	0·05	0·00627	0·00627	—
$ZnCl_2$	0·05	0·00627	—	—
$CuCl_2$	0·05	0·00613	0·00614	—
$CuCl_2$	0·05	0·00616	—	—
$MgCl_2$	0·1	0·00412	0·00413	—
$MgCl_2$	0·1	0·00413	—	—
$CaCl_2$	0·1	0·00416	0·00417	—
$CaCl_2$	0·1	0·00418	—	—
$BaCl_2$	0·1	0·00423	—	—
$BaCl_2$	0·1	0·00426	0·00425	—
$BaCl_2$	0·1	0·00426	—	0·00417
$MnCl_2$	0·1	0·00410	0·00412	—
$MnCl_2$	0·1	0·00413	—	—
$ZnCl_2$	0·1	0·00412	0·00412	—
$ZnCl_2$	0·1	0·00412	—	—
$CuCl_2$	0·1	0·00419	—	—
$CuCl_2$	0·1	0·00425	0·00422	—
$CuCl_2$	0·1	0·00422	—	—
$MgCl_2$	0·2	0·00273	0·00275	—
$MgCl_2$	0·2	0·00277	—	—
$CaCl_2$	0·2	0·00284	0·00284	—
$CaCl_2$	0·2	0·00284	—	—
$MnCl_2$	0·2	0·00287	0·00286	0·00283
$MnCl_2$	0·2	0·00284	—	—
$ZnCl_2$	0·2	0·00279	—	—
$ZnCl_2$	0·2	0·00279	0·00281	—
$ZnCl_2$	0·2	0·00286	—	—
$CuCl_2$	0·2	0·00291	0·00291	—
$CuCl_2$	0·2	0·00292	—	—

9. Dissociation der zweiwertigen Metallchloride.

Aus diesen Zahlen kann man sogleich den etwas merkwürdigen und unerwarteten Schluss ziehen, dass alle hier in Betracht gezogenen Chloride beinahe gleich dissociiert sind. Dass trotz der ziemlich grossen Unterschiede, die in speziellen Fällen stattfinden, der Einfluss dieser verschiedenen Salze auf die Löslichkeit wirklich wesentlich derselbe ist, kann man deutlich aus einer genauen Betrachtung der Resultate sehen.

Der Mittelwert der Löslichkeit für die sechs Salze ist deshalb in der Berechnung der Dissociation durch Formel (5) angewandt worden. Die Resultate finden sich auf der folgenden Tabelle.

Tabelle VIII. Dissociation von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CuCl_2$.

Konzentration (y)	Dissociation ($100a_1$)	Konstante $= \frac{1-a_1}{a_1^3 n^2}$
0·0344	82·2	267
0·0567	77·6	150
0·1045	69·4	83
0·2030	61·5	40

In allen vorher betrachteten Fällen sind die zugesetzten Salze binär gewesen und die Dissociation konnte nur auf eine Weise stattfinden. Was aber diese zweiwertigen Metallchloride betrifft, so sind zwei Arten von Dissociation möglich. Wenn wir Calciumchlorid als Beispiel nehmen, so ist es augenscheinlich, dass dasselbe sich entweder in drei Ionen, nach der Reaktion $CaCl_2 = \overset{++}{Ca} + \overset{-}{Cl} + \overset{-}{Cl}$, oder in zwei, nach der Reaktion $CaCl_2 = \overset{+}{Ca}Cl + \overset{-}{Cl}$ [1]); oder teilweise auf die eine und teilweise auf die andere Art zersetzen kann.

Diese Betrachtung ist wichtig, denn ohne sie sind die Werte der obigen Tabelle irreleitend. Alles, was durch den Löslichkeitseffekt festgestellt ist, ist die Anzahl der freien Chlorionen in der Lösung des zugesetzten Salzes und unter den Prozentsätzen, die sich in der zweiten Kolumne — „Dissociation" betitelt — befinden, muss man verstehen, dass das zugesetzte Salz dieselbe Anzahl von Chlor-Ionen besitzt, welche es haben würde, wenn es in drei Ionen bis zu dem angegebenen Grad dissociiert wäre; die wirkliche Dissociation ist grösser als dies, wenn die Dissociation in zwei Ionen zu gleicher Zeit stattfindet; aber ihr Wert ist nicht durch diese Versuche bestimmt.

Die Frage, ob die Dissociation auf die eine oder die andere Weise stattfindet oder auf beide Arten zugleich, ist von beträchtlichem Interesse und kann mittelst der Reihe der vier Konzentrationen beantwortet werden, indem man die Dissociationsgesetze anwendet. Erstens ist es klar, da die Dissociation 50% überschreitet, dass die Dissociation in zwei Ionen nicht allein stattfinden kann, und es bleibt nur noch zu bestimmen übrig, welcher von den beiden Fällen statthat, Dissociation

[1]) Ostwald (diese Zeitschrift **3**, 282) hat gezeigt, dass die zweibasischen organischen Säuren sich auf diese Art dissociieren; d. h., nur ein Wasserstoffatom spaltet sich ab, bis eine sehr grosse Verdünnung erreicht ist.

in drei Ionen allein, oder Dissociation in drei Ionen in Gemeinschaft mit der in zwei. Im ersteren Falle verlangen die Gesetze der Massenwirkung, dass

$$Cy^3a_1{}^3 = y(1-a_1) \text{ oder } C = \frac{1-a_1}{y^2a_1{}^3}$$

Die Werte dieser theoretischen Konstanten befinden sich in der dritten Kolumne der obigen Tabelle, und ihre Variation ist derart, dass die Annahme einer Dissociation in drei Ionen allein augenscheinlich unhaltbar ist. Die Dissociation nimmt viel zu langsam mit der zunehmenden Konzentration ab. Die Lösungen der Chloride RCl_2 enthalten deshalb wahrscheinlich undissociierte RCl_2-Molekeln und drei Arten von Ionen, nämlich: $\overset{++}{R}$, $\overset{-}{Cl}$ und $\overset{+}{RCl}$.

Was endlich den Grad der Dissociation betrifft, so kann man die Bemerkung machen, dass er nicht sehr verschieden von dem der Alkalichloride ist; er ist nur einige Prozente geringer.

10. Versuche mit Thalliumchlorür und Cadmiumchlorid. Dissociation des letzteren Salzes.

Von den zweiwertigen metallischen Chloriden, die ich untersuchte, erwiesen sich alle praktisch bis auf denselben Grad dissociiert, mit der einzigen Ausnahme von Kadmiumchlorid. Es fand sich, dass das letztere die Löslichkeit von Thalliumchlorür viel weniger verminderte, als die oben angegebenen Chloride. Sein Einfluss auf die Löslichkeit zeigt sich in der folgenden Tabelle.

Tabelle IX. $TlCl$ in Gegenwart von $CdCl_2$. Dissociation von $CdCl_2$.

Konzentration (x)	Löslichkeit von $TlCl$	Mittel	Dissociation ($100a_1$)	Konzentration (y)	Konstante
0	—	0·01612	—	—	—
0·025	0·01040	0·01040	59·7	0·0407	1140
0·025	0·01039	—	—	—	—
0·05	0·00780	0·00780	53·5	0·0628	773
0·05	0·00779	—	—	—	—
0·1	0·00576	0·00578	43·1	0·1111	577
0·1	0·00580	—	—	—	—
0·2	0·00429	0·00427	33·3	0·2098	410
0·2	0·00426	—	—	—	—

Ein Vergleich mit den Resultaten auf Tabelle VII zeigt, dass eine 0·2-normale Lösung von Kadmiumchlorid die Löslichkeit von Thalliumchlorür bis ungefähr auf denselben Grad vermindert, wie eine 0·1-normale Lösung der anderen zweiwertig-metallischen Chloride. Beide

enthalten deshalb ungefähr dieselbe Anzahl von Chlorionen, oder die Dissociation von Kadmiumchlorid in 0·2-normaler Lösung ist annähernd die Hälfte von der der anderen Chloride in 0·1-normaler Lösung. Mit zunehmender Verdünnung jedoch vermehrt sich die Dissociation des ersteren viel schneller, als die des letzteren, wie auch zu erwarten war.

Die Zahlen der letzten Kolumne in der obigen Tabelle, welche die Werte der theoretischen Konstante $n\,\frac{1-a_1}{a_1{}^3y^2}$ (der Dissociation in drei Ionen entsprechend) sind, zeigen an, dass diese Art von Dissociation nicht die einzige ist, und es ist höchst wahrscheinlich, dass ausser Kadmium- und Chlorionen auch zusammengesetzte Ionen *CdCl* in der Lösung gegenwärtig sind.

In Betracht der vielen Ähnlichkeiten zwischen den Elementen Kadmium und Zink und ihrer Stellung in dem periodischen System hätte man wohl erwarten können, dass das Zinkchlorid in Bezug auf seine Dissociation zwischen Kadmiumchlorid und den Chloriden der alkalischen Erden stehen würde, und dies um so mehr, da das Quecksilberchlorid bekanntlich noch viel weniger als das Kadmiumchlorid dissociiert ist. Wir haben jedoch gesehen, dass das Zinkchlorid in seinem Löslichkeitseffekt nicht merklich von den Chloriden der alkalischen Erden abweicht — eine Thatsache, welche durch die unten beschriebenen Versuche mit Bleichlorid wieder bestätigt wird.

Ich will es nicht unterlassen zu erwähnen, dass diese Schlüsse über die relative Dissociation der zweiwertig metallischen Chloride identisch mit denen sind, zu welchen eine Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen führt. Zum Beispiel ist, nach den Versuchen von Kohlrausch[1]) und Wershoven[2]), das Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit einer 0·1-normalen Lösung zu der einer äusserst verdünnten 0·75 für Baryumchlorid, 0·74 für Zinkchlorid und 0·42 für Kadmiumchlorid, also praktisch identisch in den ersten zwei Fällen und viel weniger im letzten Fall.

Endlich haben die Versuche von Tammann[3]) über die Dampfdruckverminderung des Wassers durch diese Chloride bei 100° in diesem Zusammenhang Interesse. Die Werte derselben in Millimetern für Lösungen, welche eine Molekel Salz in zwei Kilogramm Wasser enthalten, sind wie folgt:

KCl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$
12·2	16·4	16·8	17·0	16·8	9·2	9·6

[1]) Ann. Phys. Chem. **26**, 195. [2]) Diese Zeitschrift **5**, 495. 507.
[3]) Diese Zeitschrift **2**, 42.

Während die Löslichkeits- und Leitfähigkeitsversuche die Thatsache ausser Zweifel setzen, dass die Chloride von Zink und den alkalischen Erden bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich dissociiert sind, führen scheinbar diese Versuche von Tammann zu dem interessanten Schluss, dass bei siedender Temperatur die Chloride von Zink und Kadmium sich in dieser Beziehung gleich verhalten. Löslichkeitsversuche mit diesen Chloriden bei höherer Temperatur würden deshalb von grossem Interesse sein.

11. Versuche mit Thalliumchlorür und Quecksilber- und Bleichlorid.

Da man weiss, dass das Quecksilberchlorid wegen seiner schwachen Leitfähigkeit sehr wenig dissociiert ist, so dürfte man erwarten, dass seine Wirkung auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür beinahe Null sei. Aber die grosse Neigung dieser Verbindung, Doppelsalze zu bilden, offenbart sich auch in diesem Falle und macht die Grundsätze der Löslichkeitsbeeinflussung unanwendbar. Wenn eine Lösung von Quecksilberchlorid zu einer von Thalliumchlorür zugesetzt wird, so bildet sich sogleich ein blätteriger weisser Niederschlag, der — wie Jörgensen[1]) zeigte — die Verbindung $HgCl_2, TlCl$ ist.

Da ich beabsichtigte, den Einfluss der verschiedenen Chloride auf die Löslichkeit des Bleichlorids zu versuchen, war der Effekt des letzteren auf die des Thalliumchlorürs von besonderer Wichtigkeit. Versuche, um dies zu bestimmen, wurden wiederholt angestellt und die Resultate waren äusserst widersprechend. Das führte zu einer Untersuchung des Niederschlags, der sich durch den Zusatz von Bleichlorid zu einer Lösung von Thalliumchlorür bildete, und es fand sich, dass dieser Niederschlag nicht aus dem letzteren allein bestand, sondern aus einem Doppelsalz der beiden. Das Salz, das sich in dünne, perlenglänzende Schuppen trennte, wurde aus einer halb gesättigten Lösung von Bleichlorid gefällt, um es von dem Überschuss von Thalliumchlorür zu befreien, und dann aus heissem Wasser umkrystallisiert.

In kaltem Wasser ist es nur sehr wenig löslich, mehr in heissem. Bei der Analyse gab es die folgenden Resultate:

	Gefunden	Berechnet für $PbCl_2, 3TlCl$
Pb	21·78	20·76
Tl	60·15	61·46
Cl	17·96	17·78
	99·89	100·00

[1]) Journal für praktische Chemie (2), **6**, 86.

Seine Zusammensetzung entspricht am genauesten der Formel: $PbCl_2, 3\,TlCl$. Das Salz war, wie es scheint, nicht rein, obgleich der Prozentgehalt von Chlor durch Umkrystallisation sich nicht bemerkbar veränderte. Da es für meinen gegenwärtigen Zweck nur von Wichtigkeit war, die Existenz eines Doppelsalzes zu beweisen, um die Anomalie in dem Löslichkeitseffekt zu erklären, so verfolgte ich das Studium seiner Zusammensetzung nicht weiter. Dieses Beispiel der Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes erläutert die zweite oben am Anfang erwähnte Ursache der Unanwendbarkeit der Grundsätze der Löslichkeitsbeeinflussung und zeigt umgekehrt, wie eine Anomalie in der letzteren zur Entdeckung von neuen Doppelsalzen führen kann.

12. Versuche mit Bleichlorid und Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Mangan-, Zink- und Kadmiumchlorid und Chlorwasserstoffsäure.

Um die Werte der Dissociation, zu der wir oben gelangten, zu bestätigen und um irgend einen Irrtum zu beseitigen, der sich in einzelnen Fällen wegen des Vorkommens spezieller chemischer Wirkung zwischen den gelösten Substanzen einschleichen könnte — was, wie wir soeben gesehen haben, zwischen Blei- und Thalliumchlorür stattfand —, machte ich eine ganz unabhängige Reihe von Versuchen, in denen die Wirkung von einigen derselben Chloride auf ein anderes schwer lösliches Chlorid, nämlich auf das von Blei, untersucht wurde.

Die Sättigung der Lösungen brachte man auf dieselbe Weise wie bei dem Thalliumchlorür zustande. Man bestimmte die Menge des gelösten Bleis volumetrisch dadurch, dass man einen Überschuss von titriertem Kaliumbichromat zusetzte, filtrierte und, nach einem Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure, mit Natriumthiosulfat mittelst Schwefelkohlenstoff als Indikator zurücktitrierte. Die Methode lieferte ausgezeichnete Resultate.

Tabelle X.

$PbCl_2$ in Gegenwart von HCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von $PbCl_2$	Mittel der Versuche
Keins	0	0·07773	—
—	—	0·07771	—
—	—	0·07765	0·07770
—	—	0·07773	—
—	—	0·07767	—
HCl	0·05	0·04786	0·04786
HCl	0·05	0·04786	—
HCl	0·1	0·03244	0·03243

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von $PbCl_2$	Mittel der Versuche
HCl	0·1	0·03242	—
HCl	0·2	0·01923	0·01927
HCl	0·2	0·01932	—
KCl	0·05	0·0480	—
KCl	0·05	0·0481	0·0482
KCl	0·05	0·0487	—
KCl	0·1	0·0341	0·0341
KCl	0·1	0·0342	—
KCl	0·2	0·0218	—
KCl	0·2	0·0219	0·0219
KCl	0·2	0·0220	—
$MgCl_2$	0·05	0·0503	0·0503
$MgCl_2$	0·05	0·0503	—
$MgCl_2$	0·1	0·0350	0·0350
$MgCl_2$	0·1	0·0350	—
$CaCl_2$	0·05	0·0499	—
$CaCl_2$	0·05	0·0503	0·0503
$CaCl_2$	0·05	0·0506	—
$CaCl_2$	0·1	0·0354	0·0355
$CaCl_2$	0·1	0·0357	—
$CaCl_2$	0·2	0·0218	—
$CaCl_2$	0·2	0·0220	0·0219
$CaCl_2$	0·2	0·0220	—
$MnCl_2$	0·05	0·0501	0·0501
$MnCl_2$	0·05	0·0500	—
$MnCl_2$	0·1	0·0347	—
$MnCl_2$	0·1	0·0349	0·0349
$MnCl_2$	0·1	0·0349	—
$MnCl_2$	0·2	0·0217	—
$MnCl_2$	0·2	0·0217	0·0217
$MnCl_2$	0·2	0·0218	—
$ZnCl_2$	0·2	0·0220	0·0220
$ZnCl_2$	0·2	0·0220	—
$CdCl_2$	0·05	0·0600	0·0601
$CdCl_2$	0·05	0·0603	—
$CdCl_2$	0·1	0·0480	0·0481
$CdCl_2$	0·1	0·0482	—
$CdCl_2$	0·2	0·0355	0·0355
$CdCl_2$	0·2	0·0355	—

Eine Betrachtung dieser Resultate führt zu den folgenden Schlüssen:

1. Die vier Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan üben praktisch dieselbe Wirkung auf die Löslichkeit von Bleichlorid aus.

2. Kaliumchlorid vermindert die Löslichkeit bis zu einem etwas grösseren Grad, als die soeben angeführten zweiwertig-metallischen Chloride[1]).

---

[1]) Ausgenommen im Falle der konzentrierten Lösung (0·2-normal), wo es sie um denselben Betrag vermindert.

3. Chlorwasserstoffsäure vermindert die Löslichkeit in einem etwas grösseren Grad, als Kaliumchlorid.

4. Eine 0·2-normale Kadmiumchloridlösung löst dieselbe Menge Bleichlorid auf, wie eine 0·1-normale Lösung der anderen zweiwertig-metallischen Chloride.

Oben habe ich gezeigt, dass jeder dieser Sätze in Bezug auf Thalliumchlorür gilt, so dass in jedem einzelnen Fall der relative Einfluss der verschiedenen Chloride auf die Löslichkeit von Thallium- und Bleichloride derselbe ist. Dieses Resultat ist eine augenscheinliche Folge der Theorie von der Löslichkeitsbeeinflussung, und es bestätigt sehr die oben gezogenen Schlüsse in Bezug auf die Dissociation der Chloride. Denn wenn in irgend einem besonderen Falle eine störende Ursache, wie die Bildung eines Doppelsalzes, die Grundsätze der Löslichkeitsbeeinflussung unanwendbar gemacht hätte, so ist es unwahrscheinlich, dass hier dieselbe Ursache existieren und besonders, dass sie denselben Einfluss in Bezug auf zwei unähnliche Substanzen, wie Blei- und Thalliumchlorür, ausüben sollte.

Wenn z. B. die Thatsache, dass eine 0·2-normale Lösung von Kadmiumchlorid denselben Einfluss auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür ausübt, wie eine 0·1-normale Lösung von Calciumchlorid, nicht auf der geringeren Dissociation des ersteren beruhte, sondern auf der Bildung eines Doppelsalzes zwischen ihm und dem Thalliumchlorür, so kann man denn das Verhalten der Kadmium- und Calciumchloride gegen Bleichlorid nur dadurch erklären, dass man ebenfalls die Bildung eines Doppelsalzes zwischen Blei- und Kadmiumchloriden annimmt. Es ist überdies notwendig anzunehmen, dass es sich in einer gerade genügenden Quantität bildet, um die fragliche sonderbare Übereinstimmung hervorzubringen — eine so unwahrscheinliche Voraussetzung, dass sie kaum in Betracht gezogen zu werden braucht.

Was die zweiwertig-metallischen Chloride betrifft, so ist es jedoch möglich quantitativ zu beweisen, dass die Versuche mit Bleichlorid beinahe zu denselben Werten der Dissociation führen, wie die mit Thalliumchlorür. Das zu beweisen, schicke ich mich nun an, jedoch auf die umgekehrte Art, indem ich zeige, dass die Löslichkeit von Bleichlorid, aus denjenigen Werten der Dissociation berechnet, die aus den Versuchen mit Thalliumchlorür abgeleitet worden sind, mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

13. Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung zwischen zwei ternären Elektrolyten.

Bis jetzt hat man noch nicht versucht, die Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung auf den Fall auszudehnen, wo die Substanz, womit die Lösung gesättigt ist, sich in drei Ionen spaltet. Deshalb, obgleich die in der vorhergehenden Tabelle enthaltenen Versuche mit dem besonderen Zweck bestimmt wurden, die mit Thalliumchlorür gewonnenen Dissociationswerte zu bestätigen, hielt ich es für das beste, im folgenden von ihnen als Beispielen der Theorie der Löslichkeit Gebrauch zu machen.

Beim Versuch, die Löslichkeit von Bleichlorid in der Gegenwart anderer Chloride zu berechnen, stösst man auf zwei Schwierigkeiten. Erstens haben wir keine direkte Kenntnis von der Dissociation des Bleichlorids. Wie vorher bemerkt, hatte ich gehofft, diese dadurch festzustellen, dass ich den Einfluss auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür studierte; aber das misslang wegen der Bildung eines Doppelsalzes zwischen ihnen. Diese Schwierigkeit zu überwinden, hilft uns jedoch die oben angegebene Thatsache, dass alle untersuchten zweiwertig-metallischen Chloride, mit der einzigen Ausnahme des des Kadmiums, gleichviel dissociiert sind, so dass es sehr wahrscheinlich ist, dass Bleichlorid in dieser Hinsicht mit ihnen übereinstimmt. Die zweite Schwierigkeit ist ernsterer Natur und kommt von der oben dargelegten Wahrscheinlichkeit, dass die zweiwertig-metallischen Chloride sich auf zwei Arten dissociieren, in zwei Ionen und in drei; Bleichlorid z. B. einerseits in $\overset{+}{Pb}Cl$ und $\overset{-}{Cl}$ und andererseits in $\overset{++}{Pb}$, $\overset{-}{Cl}$ und $\overset{-}{Cl}$. So lange jedoch die Lösungen nicht zu konzentriert sind, kann die Quantität von $Pb\overset{+}{Cl}$-Ionen nicht gross sein, und man kann eine ziemlich genaue Übereinstimmung mit den Thatsachen unter der Voraussetzung erwarten, dass die Dissociation in drei Ionen allein stattfindet.

Der Gleichgewichtszustand, der zwischen Bleichlorid und seinen Dissociationsprodukten existiert, ist in der folgenden Gleichung dargestellt, worin die Symbole für die aktiven Massen der von ihnen repräsentierten Substanzen stehen und C_1 und C_2 Dissociationskonstanten sind:

$$PbCl_2 = C_1 \times \overset{++}{Pb} \times \overset{-}{Cl} \times \overset{-}{Cl} + C_2 \times \overset{+}{Pb}Cl \times \overset{-}{Cl}.$$

Infolge des Grundprinzips der Löslichkeitsbeeinflussung ist die Menge des undissociierten Bleichlorids in der gesättigten Lösung unveränderlich, welches andere Salz auch zu gleicher Zeit gegenwärtig

sein mag. Das Glied rechter Hand der Gleichung muss also auch eine konstante Quantität sein. Dieses Glied wird nun durch die folgende, von den Gesetzen der Massenwirkung geforderte Beziehung sehr vereinfacht:

$$\overset{+}{Pb}Cl = C_3 \times \overset{++}{Pb} \times \overset{-}{Cl},$$

was gültig ist, da die Menge von undissociiertem $PbCl_2$ konstant ist¹).
Es folgt daher, dass

$$\overset{++}{Pb} \times \overset{-}{Cl} \times \overset{-}{Cl} = \text{einer Konstante.}$$

Das heisst, auch unter der Annahme, dass die Dissociation in den beiden möglichen Arten stattfindet, ist es streng wahr, dass das Produkt der aktiven Masse der Bleiionen in das Quadrat der aktiven Masse der Chlorionen eine konstante Quantität ist. Eine Schwierigkeit zeigt sich jedoch bei der praktischen Anwendung dieses Prinzips, wenn wir die Existenz von $\overset{+}{Pb}Cl$-Ionen zugeben; denn in dem Falle haben wir kein Mittel, um die Menge der Bleiionen, die in der gesättigten Lösung von Bleichlorid in reinem Wasser gegenwärtig sind, zu kennen. Aber wenn wir annehmen, dass die Anzahl der Bleiionen gleich der halben Anzahl der Chlorionen ist, deren Quantität durch die Versuche mit Thalliumchlorür gezeigt wurde, so werden alle notwendigen Daten bekannt.

Unter jener Annahme wird die Konstanz des Produktes der aktiven Massen der Blei- und Chlorionen, falls das zugesetzte Salz auch ternär ist, durch die Formel

$$m_0{}^3 a_0{}^3 = ma(ma + xa_1)^2$$

ausgedrückt, worin die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie auf der zweiten Seite dieser Abhandlung. Wenn die zwei Salze in gleich konzentrierten Lösungen gleich dissociiert sind, ist $a = a_1$, und sein Wert ist der, welcher der Konzentration $m + x$ jedes Salzes im Wasser allein entspricht. Die obige Gleichung lässt sich dann schreiben:

$$m^3 + 2xm^2 + x^2m - \left(\frac{m_0 a_0}{a}\right)^3 = 0.$$

Diese Gleichung hat offenbar nur eine positive Wurzel. Die algebraische Lösung hilft nichts, um ihren Wert zu bestimmen; jedoch kann man ihn leicht in jedem einzelnen Fall nach Horners Methode berechnen, wenn man die Zahlenwerte von x, m_0, a_0 und a substituiert.

¹) Sonst würde die Quantität von $\overset{+}{Pb}Cl$ zugleich eine Funktion davon sein.

Diese Formel sollte die Wirkung von Magnesium-, Calcium-, Zink- und Manganchloriden auf die Löslichkeit von Bleichlorid darstellen. Die Werte der Dissociation a_0 und a für die Berechnung der theoretischen Löslichkeit m erhielt ich durch graphische Interpolation aus denen auf Tabelle VIII. Die vollständigen Daten sind die folgenden:

$$m_0 = 0.0777;\ a_0 = 0.733:\ \text{für}\ x = 0.05,\ a = 0.697;\ \text{für}\ x = 0.1,$$
$$a = 0.661;\ \text{und für}\ x = 0.2,\ a = 0.605.$$

Die so berechneten Löslichkeiten finden sich auf der folgenden Tabelle neben den Mittelwerten der Resultate, die experimentell mit den Chloriden von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan erhalten wurden.

Tabelle XI. **Berechnete und gefundene Löslichkeit von $PbCl_2$ in Gegenwart von $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ und $MnCl_2$.**

Zugesetzte Menge (x)	Gefundene Löslichkeit	Berechnete Löslichkeit
0·00	0·0777	—
0·05	0·0502	0·0522
0·10	0·0351	0·0351
0·20	0·0218	0·0176

In Bezug auf die zwei verdünnten Lösungen ist die Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentellen Werten ziemlich zufriedenstellend; was die konzentrierteste betrifft, so ist — wie zu erwarten war — die Abweichung etwas grösser. Diese Resultate verdienen, denke ich, beachtet zu werden, nicht nur wegen ihres Verhältnisses zu den Erscheinungen der Löslichkeit, sondern auch als eine Ausdehnung der Prinzipien der Massenwirkung auf einen Fall von vorher nicht studierter Dissociation. Ein Beispiel von Dissociation in drei Bestandteile wurde allerdings von Naumann und Horstmann geliefert, nämlich die von karbaminsaurem Ammonium in Ammoniak (2 Molekeln) und Kohlenstoffdioxyd. Dies war jedoch ein Gleichgewichtszustand zwischen einem festen Körper und seinen Dissociationsprodukten und nicht einer in einem homogenen System zwischen den undissociierten und dissociierten Teilen einer Verbinduug.

Was die anderen Chloride betrifft, deren Wirkung auf die Löslichkeit von Bleichlorid versucht wurde, nämlich Kadmium- und Kaliumchlorid und Chlorwasserstoffsäure, so wird die Berechnung der Löslichkeit sehr kompliziert, denn die Annahme, dass das zugesetzte Salz und das, womit die Lösung gesättigt ist, gleichviel dissociiert sind, ist nicht

mehr gültig. Sogar, wenn thunlich, würde diese Berechnung kaum notwendig sein; denn da eine ziemlich genaue Übereinstimmung zwischen Theorie und Thatsache in Bezug auf die Chloride von Magnesium, Calcium, Zink und Mangan erwiesenermassen existiert, so folgt von den unter Tabelle X besprochenen Thatsachen, dass dasselbe auch in Hinsicht auf die anderen Chloride gilt.

14. Versuche mit Bleichlorid und Quecksilberchlorid und Bleinitrat.

Da Bleichlorid eines von den wenigen zweiwertig-metallischen Chloriden ist, mit denen das Quecksilberchlorid kein Doppelsalz zu bilden scheint, so dachte ich, dass möglicherweise ein solches nicht existiert, und dass die Wirkung von Quecksilberchlorid auf die Löslichkeit von Bleichlorid mit den Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung übereinstimmen möchte. Aus den Versuchen ergab es sich jedoch, dass das nicht der Fall war; denn es fand sich eine beträchtliche Zunahme in der Löslichkeit, wodurch die Existenz einer löslichen Doppelverbindung angezeigt wurde.

Es ergab sich, dass Bleinitrat, dessen Wirkung auf Bleichlorid mit der Absicht studiert wurde, einige Kenntnis bezüglich der Anzahl von freien Bleiionen in seiner Lösung zu erhalten, auf dieselbe Weise wirkte, indem es eine grössere anstatt einer geringeren Löslichkeit verursachte.

Die Resultate der zwei mit diesen Substanzen gemachten Experimente finden sich auf der folgenden Tabelle:

Tabelle XII. $PbCl_2$ in Gegenwart von $HgCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$.

Zugesetztes Salz	Seine Konzentration	Löslichkeit von $PbCl_2$	Mittel der Versuche
Keins	0	0·0777	0·0777
$HgCl_2$	0·1	0·0997	0·0992
$HgCl_2$	0·1	0·0987	—
$Pb(NO_3)_2$	0·2	0.0824	0·0832
$Pb(NO_3)_2$	0·2	0·0841	—

15. Schluss.

Am Schlusse dieser etwas langen Abhandlung scheint es wünschenswert, die wichtigeren darin enthaltenen Resultate zu rekapitulieren. Ich stellte die Untersuchung an mit der Absicht, im allgemeinen zu zeigen, dass Löslichkeitsversuche uns eine neue und genaue Methode

liefern, um die Dissociation der Salze zu bestimmen, und mit dem speziellen Zweck diese Methode anzuwenden, um Kenntnis in Bezug auf die Dissociation der Chloride der verschiedenen Elemente zu erlangen.

Der Einfluss von elf verschiedenen Chloriden auf die Löslichkeit von Thalliumchlorür wurde untersucht, jedes in vier verschiedenen Konzentrationen, und die Dissociation von jedem wurde mittels der Prinzipien der Löslichkeitsbeeinflussung berechnet. Es ergab sich, dass die drei Chloride der alkalischen Metalle, Kalium, Natrium und Ammonium, gleich dissociiert sind, indem ihre Dissociation von 65 Prozent bei 0·2- bis zu 89 Prozent bei 0·03-normal zunimmt. Chlorwasserstoffsäure war nicht sehr von diesen verschieden, sie war jedoch etwas mehr dissociiert, indem die Werte von 73 Prozent bis 89 Prozent zwischen den benannten Konzentrationen variierten. Mit einer einzigen Ausnahme erwiesen sich alle zweiwertig-metallischen Chloride, die untersucht wurden, nämlich die von Magnesium, Calcium, Baryum, Zink, Mangan und Kupfer, wie die einwertig-metallischen Chloride als zum gleichen Grad dissociiert — eine ziemlich bemerkenswerte Thatsache, wenn man die Unähnlichkeit der Elemente in Betracht zieht. Ihre Dissociation ist bei allen vier Konzentrationen ungefähr fünf Prozent weniger als die der Alkalichloride. Kadmiumchlorid bildet die eben erwähnte Ausnahme: seine Dissociation ist bedeutend geringer, als die der anderen zweiwertig-metallischen Chloride, indem sie bei den vier Konzentrationen 33, 43, 53 und 60 Prozent beträgt, während sie in Bezug auf die anderen Chloride 62, 69, 78 und 82 ist.

Um diese Resultate zu bestätigen, zeigte ich dann, dass diese verschiedenen Chloride dieselbe relative Wirkung auf die Löslichkeit von Bleichlorid hatten, als auf die von Thalliumchlorür, und so wurde die Unsicherheit beseitigt, die in einzelnen Fällen durch die Bildung von Doppelsalzen möglich war. Und was die zweiwertig-metallischen Chloride betrifft, so ergab sich die Richtigkeit der aus den Thalliumchlorürexperimenten abgeleiteten Dissociationswerte in beinahe zweifelloser Weise, indem gezeigt wurde, dass die Löslichkeit von Bleichlorid auf den jenen Werten entsprechenden Betrag vermindert wurde. Die Löslichkeit des Bleichlorids in Gegenwart der anderen Chloride wurde nicht berechnet, aber es folgt aus dem eben gegebenen Faktum in Bezug auf den relativen Effekt der verschiedenen Chloride, dass die zwei Reihen von Experimenten (mit Thalliumchlorür und Bleichlorid) in diesem Falle auch praktisch zu denselben Werten der Dissociation führen.

Da die Salze bei vier unabhängigen Konzentrationen untersucht wurden, war es möglich die Art zu bestimmen, in welcher die Dissociation sich mit der Verdünnung ändert; und eines der wichtigsten Resultate, zu dem wir gelangten, ist der Beweis, dass die einwertig-metallischen Chloride den Gesetzen der Dissociation in dieser Hinsicht folgen. Diese Gesetze werden jedoch nicht befolgt, wenn die aus der elektrischen Leitfähigkeit deduzierten Dissociationswerte als richtig angenommen werden; und diese Thatsache bildet eine der wenigen Anomalien, welche die Dissociationstheorie nicht hatte erklären können. Ein Vergleich der aus der Löslichkeitsbeeinflussung abgeleiteten Dissociation mit der aus der elektrischen Leitfähigkeit abgeleiteten zeigte sehr beträchtliche Unterschiede, besonders in Bezug auf die starken Lösungen. Diese Versuche dienen daher dazu, den schon in meinem früheren Artikel gezogenen Schluss zu bestätigen, dass die elektrische Leitfähigkeit kein genaues Mass der Dissociation liefert, ausgenommen in Fällen, wo die Anzahl der in der Lösung gegenwärtigen Ionen sehr klein ist, wie im Falle der schwachen organischen Säuren.

Es stellte sich heraus, dass die zweiwertig-metallischen Chloride den Gesetzen der Massenwirkung, welche die Dissociation in drei Bestandteile bestimmen, nicht gehorchen, sogar nicht einmal annähernd, und das führte zu dem Schluss, dass die Dissociation in zwei Ionen gemäss der Reaktion $RCl_2 = \overset{+}{R}Cl + \overset{-}{Cl}$ wahrscheinlich die in drei begleitet — eine Folgerung, deren weitere Bestätigung jedoch wünschenswert ist.

Zuletzt muss die genaue Übereinstimmung der berechneten mit der wirklichen Löslichkeit von Bleichlorid in Gegenwart anderer zweiwertig-metallischer Chloride erwähnt werden; denn diese Berechnung schliesst in sich eine Ausdehnung der Prinzipien der Massenwirkung auf eine Art von Dissociation, die vorher nicht studiert wurde; und durch sie wird, was nach meiner Meinung ein Grundfehler in der Darstellung jener Prinzipien ist, widerlegt. Ich beziehe mich hier nämlich auf die so allgemein gegebene Darlegung des Gesetzes von Guldberg und Waage, dass die chemische Wirkung der Anzahl von Äquivalenten von jeder der reagierenden Substanzen in der Volumeinheit proportional ist. Anstatt „Äquivalenten“ sollte nach meiner Ansicht „Molekeln“ geschrieben werden. Der oben untersuchte Fall illustriert die Grundverschiedenheit zwischen den zwei Darstellungen. Die erstere würde erfordern, dass in einer gesättigten Lösung von Bleichlorid das Produkt der Anzahl von Äquivalenten von Blei in die Anzahl von Äquivalenten

von Chlor konstant sei, während die letztere verlangt, dass das Produkt der Anzahl von Bleimolekeln in das Quadrat der Anzahl von Chlormolekeln konstant sei. Dieses einzelne Beispiel ist keineswegs genügend, um das allgemeine Prinzip festzustellen, und ich hoffe bald in der Lage zu sein, andere Reaktionen zu untersuchen, die mehr Licht darauf werfen dürften.

Zum Schluss wünsche ich meiner grossen Verbindlichkeit gegen meinen Freund Dr. S. P. Mulliken Ausdruck zu geben, von dem viele dieser Experimente ausgeführt wurden.

Zur Thermochemie des Hydrazins und des Hydroxylamins.

Von

Julius Thomsen.

Zur Bestimmung der Bildungswärme des Hydrazins benutzte Herr Robert Bach[1]) die der Oxydation desselben einerseits durch Chromsäure in salzsaurer Lösung, andrerseits durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung entsprechende Wärmeentwicklung. Der aus diesen Versuchen abgeleitete Wert wird nach der ersten Methode 561 *K*, nach der zweiten 663 *K* (Hektokalorien). Etwa gleichzeitig hat Berthelot[2]) aus der Verbrennungswärme des Hydrazins den Wert 589 *K* berechnet, und da derselbe sich stark von dem durch Oxydation mit Silbernitrat gefundenen entfernt, schliesst R. Bach, dass diese Methode, welche ich mit gutem Erfolg zur Bestimmung der Bildungswärme des Hydroxylamins[3]) benutzt habe, kein genaues Resultat giebt, und setzt zum Schluss seiner Abhandlung (S. 263) folgende Worte: „Die Zersetzung der Silberlösung hat auch für die Bildungswärme des Hydroxylamins ein anderes Resultat ergeben, als die Verbrennung. Thomsen findet für die Bildungswärme des Hydroxylamins, nach der Silbermethode bestimmt, 244 *K*, während Berthelot 184 *K* angiebt.“

In dieser Beziehung ist aber ein Irrtum zugegen. Der von Berthelot gefundene Wert 184 *K* folgt aus seiner im Jahre 1877 publizierten Untersuchung[4]) über die Wärmemenge bei der Zersetzung des Hydroxylamins durch konzentrierte Kalilösung; für dieselbe wurde

$$3 NH_3 O Aq + 171 K = 3 H_2 O + NH_3 Aq$$

gefunden, woraus der Wert 184 *K* sich ableitet.

Im Jahre 1882 habe ich meine Untersuchung über die Bildungswärme des Hydroxylamins, aus der Oxydationswärme desselben durch ammoniakalische Silberlösung gemessen[5]), publiziert, und den Wert 242·9 *K* gegeben. Im Jahre 1890 publizierte demnach Berthelot[6])

[1]) Diese Zeitschr. **9,** 253. 1892. [2]) Compt. rend. **113,** 672. 1891.
[3]) Therm. Unters. **2,** 77. 1882. [4]) Ann. Ch. Ph. (6) **10,** 437.
[5]) Therm. Unters. **2,** 77. [6]) Ann. Ch. Ph. (6) **21,** 384.

die Verbrennungswärme desselben und berechnete aus derselben den Wert 238 *K*, welcher eine Bestätigung meiner durch Oxydation mit Silberlösung gemachten Messung, 242·9 *K*, enthält, während er sich sehr stark von der älteren Bestimmung Berthelots entfernt. Dadurch wird aber die oben citierte Bemerkung, durch welche R. Bach eine starke Unübereinstimmung zwischen den von mir auf nassem Wege und dem von Berthelot durch die Verbrennung gefundenen Werte geltend macht, als ungültig erwiesen.

Sehr täuschend sind aber die Worte, durch welche Berthelot darauf aufmerksam macht, dass seine neue Bestimmung der Bildungswärme des Hydroxylamins mit seiner älteren im Einklang steht; denn in der Anmerkung S. 384 der citierten Abhandlung steht: „Le nombre donné à la p. 438 (der Abhandlung in Ann. Ch. Ph. (5) **10,** 433) soit 23·7 cal., coïncide presque exactement avec le chiffre que nous présentons aujourd'hui: 23·8 Cal.; coïncidence résultant de diverses compensations qu'il est inutile de développer. M. Thomsen a obtenu aussi un nombre très voisin: 24·3 Cal., mais toujours par suite de compensations accidentelles.“ Weniger täuschend wäre es gewesen, wenn Berthelot erläutert hätte, dass seine ältere Untersuchung ein ganz unrichtiges Resultat (184 anstatt 238 *K*) gegeben hat, und dass der l. c. berechnete Wert 237 *K* nur dadurch hervorgekommen ist, weil er zur Berechnung den im Jahre 1877 für die Bildungswärme des Ammoniaks in wässeriger Lösung als richtig angenommenen Wert 351·4 *K* benutzt hatte. Bekanntlich zeigte aber Berthelot im Jahre 1879, dass hier ein Irrtum vorliege, und aus seinen und meinen neuen Bestimmungen über die Verbrennungswärme des Ammoniaks[1]) folgte für die Bildung des Ammoniaks in wässeriger Lösung der Wert 203·2 *K*. Die Benutzung dieses Wertes giebt aber als Resultat seines älteren Versuches über die Bildungswärme des Hydroxylamins 184 *K* anstatt 237 *K*, während der von mir bestimmte Wert 242·9 *K* nicht von der Bildungswärme des Ammoniaks abhängig ist.

Wenn nun die von Berthelot für Hydrazin gefundene Bildungswärme richtig ist, wird demnach der von R. Bach durch den Silberprozess gefundene Wert etwa 74 *K* zu hoch; aber deshalb ist es nicht notwendig die benutzte Methode zu verwerfen, wahrscheinlicher liegt die Ursache in einer mangelhaften Untersuchung des chemischen Prozesses bei der Oxydation des Hydrazins durch Silbernitrat. Herr Bach hat nämlich nur dargelegt, dass 6 Mol. Hydrazin 21 Mol. Silbernitrat

---

[1]) Therm. Unters. **2,** 68.

d. h. 10·5 Atome Sauerstoff zur Oxydation erfordern, und dass sich Stickstoff entwickelt. Daraus wird der Schluss gemacht, dass die 21 Atome Wasserstoff des Hydrazins Wasser bilden, die übrigen 3 aber Ammoniak. Andere Prozesse wären aber auch möglich, und so würde z. B. die gleichzeitige Bildung von Ammoniumnitrit $N_2 H_4 O_2$, anstatt Wasser, $H_4 O_2$, die zur Oxydation nötige Sauerstoffmenge nicht ändern. Aber von allen Prozessen führt der von R. Bach angenommene zum höchsten Wert für die Bildungswärme des Hydrazins. Schon die Bildung von 1 Mol. Ammoniumnitrit anstatt 2 Mol. Wasser auf 6 Mol. Hydrazin würde die Bildungswärme derselben um $1367\,K - 602\,K = 765\,K$ und folglich für jedes Molekel Hydrazin um $127{\cdot}5\,K$ erniedern, so dass bei der Bildung von 0·6 Mol. Ammoniumnitrit auf 6 Mol. Hydrazin die Abweichung von dem Berthelotschen Werte völlig verschwinden würde.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, April 1892.

Erwiderung auf einen von Herrn Arrhenius erhobenen Einwand.

Von

Max Planck.

Im 3. Heft des vorliegenden Bandes[1]) dieser Zeitschrift hat Herr Arrhenius einige von mir bei verschiedenen Gelegenheiten gemachte Bemerkungen über die Begründung der elektrolytischen Dissociationstheorie zusammengestellt und daran einen Einwand gegen die Gültigkeit des von mir für die Raoult-van't Hoffschen Dampfspannung- und Gefrierpunktsgesetze gegebenen Beweises geknüpft.

Dieser Einwand ist jedoch nicht stichhaltig. Denn die von mir für die Energie einer verdünnten Lösung, bestehend aus n Lösungsmolekülen und $n_1, n_2, n_3, \ldots$ gelösten Molekülen aufgestellte, von Herrn Arrhenius angefochtene Gleichung:

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + n_3 u_3 + \cdots$$

besagt, dass bei weiterer Verdünnung der Lösung nur dann keine Wärmetönung auftritt, wenn alle Molekülzahlen dabei ungeändert bleiben; tritt aber unter ihnen eine Änderung ein, etwa durch Dissociation oder durch Hydratbildung, so entsteht im allgemeinen eine Wärmetönung. Wenn sich z. B. bei der Verdünnung ein Molekül der Gattung 1 in je eins der Gattung 2 und 3 zersetzt, so wird die Wärme $u_2 + u_3 - u_1$ gebunden. Ich habe diese Einschränkung des Satzes, dass bei weiterer Verdünnung keine Wärmetönung auftritt, bei der Aufstellung der obigen Formel nicht besonders hervorgehoben, sie ist aber evident, und lässt erkennen, dass Wärmetönungen, wie sie thatsächlich von J. Thomsen in vielen Fällen nachgewiesen wurden, mit jener Formel nicht nur verträglich sind, sondern auch weitere, wenn auch im allgemeinen nicht immer eindeutige Schlüsse aus ihr zu ziehen gestatten. Allerdings besitzt die Formel und damit auch die ganze darauf gegründete Deduktion nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit, und Herr Arrhenius bemerkt sehr richtig, dass über die Grenzen ihrer Anwendbarkeit auf

[1]) S. 330.

stärker konzentrierte Lösungen von vornherein nichts bekannt ist, ja dass man fragen muss, ob das Gebiet, innerhalb dessen sie mit genügender Genauigkeit benutzt werden darf, nicht so ausserordentlich beschränkte Grenzen besitzt, dass es vielleicht für die Beobachtung ganz unzugänglich ist. Diese Frage kann in jedem Falle nur durch die Erfahrung entschieden werden.

In Übereinstimmung hiermit und im Gegensatz zu der mir von Herrn Arrhenius zugeschriebenen Ansicht über die Bedeutung der thermodynamischen Beweismethode, sowie über die Natur der Dissociation in Lösungen, stehen die von mir unlängst gemachten eingehenden Ausführungen, dass diese Dissociation nicht aus den beiden Hauptsätzen der Wärmetheorie an und für sich, sondern aus der Annahme gewisser idealer Prozesse folgt, dass gerade auf der Verschiedenheit solcher Prozesse die verschiedenen Resultate der einzelnen Vertreter der Thermodynamik beruhen[1]), dass sich auf dem geschilderten Wege nichts über die Beschaffenheit der Moleküle, weder die chemische noch die elektrische, ergiebt[2]), dass überhaupt der ganzen Methode keine beweisende Kraft, sondern nur eine heuristische Bedeutung beizumessen ist[3]), und dass ein möglicherweise auftauchender Widerspruch mit der Erfahrung zu einer Umgestaltung der bisherigen thermodynamischen Betrachtungsweise führen müsste[4]). Deutlicher vermag ich mich auch hier nicht auszudrücken.

Endlich bedaure ich sehr, dass eine andere Bemerkung von mir[5]) Herrn Arrhenius zu der Vermutung veranlasst hat, ich wolle eine Priorität in Anspruch nehmen, die mir nicht gebührt; allerdings glaube ich nicht, dass der Zusammenhang, in welchem jene Bemerkung gemacht wurde, eine solche Vermutung offen lässt. Zu den von Herrn Arrhenius gemachten historischen Angaben erlaube ich mir noch hinzuzufügen, dass mir zur Zeit der Vollendung meiner dritten Abhandlung über das Entropieprinzip[6]) die zwei Monate früher in der British Association Committee for Elektrolysis erschienene Abhandlung von Arrhenius, wohl die einzige damals veröffentlichte Schrift über die Bestimmung des Dissociationsgrades einer elektrolytischen Lösung, nicht bekannt war. Damit dürften die thatsächlichen Verhältnisse nun wohl nach allen Richtungen hin als hinreichend klargestellt gelten.

---

[1]) Diese Zeitschr. 8, 649. 1891. [2]) l. c. 654. [3]) l. c. 655.
[4]) l. c. 656. [5]) l. c. 654. [6]) Wied. Ann. 32, 462. 1887.

Berlin, Mai 1892.

Referate.

128. Über die Ausdehnung des Wassers von L. C. de Coppet (Bull. soc. vaud. sc. nat. **27**, 105—114. 1891). Unter der Annahme, dass das Wasser aus zwei Arten von Molekeln besteht, entwickelt der Verf. mit Hilfe des Maxwellschen molekularen Verteilungsgesetzes eine Formel von der Gestalt $v_t = a + bt + (c + dt)\,\theta(t)$, wo a, b, c, d Konstanten und $\theta(t)$ die Funktion $\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^t e^{-t^2}dt$ ist. Ein Vergleich dieser Formel mit der Erfahrung wird sehr durch die Komplikation der erforderlichen Rechnungen erschwert, auch würde eine Übereinstimmung wegen der vier Konstanten wenig für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen beweisen. *W. O.*

---

129. Über die Änderungen des Refraktions- und Dispersionsvermögens des Schwefels in seinen Verbindungen von R. Nasini und T. Costa (Veröffentlichung aus dem chemischen Institut der Universität Rom). Das bisher bekannte Material wird zusammengestellt und einige neue Beobachtungen werden hinzugefügt. Zur Berechnung des Refraktionsvermögens dienen die Formeln $\frac{n-1}{d}$ und $\frac{n^2-1}{(n^2+2)\,d}$, zu der des Dispersionsvermögens $\frac{n_a - n_b}{d}$ und $\frac{n_a^2 - 1}{n_b^2 - 1}$.

1. Freier Schwefel. — Die Refraktionswerte für alle drei Aggregatzustände sind als nicht wesentlich verschieden voneinander anzusehen. Sie liegen nach der n-Formel berechnet zwischen 15·50 und 16·00, nach der n^2-Formel zwischen 7·70 und 8·20 für die rote Wasserstofflinie α.

2. Verbindungen von dem Typus SX_2, welche der Schwefel mit Alkylen, Wasserstoff, Halogenen und Metallen bildet. — Die Atomrefraktion des Schwefels schwankt bei den untersuchten Verbindungen nach der n-Formel zwischen 11·78 und 17·05 (45%), nach der n^2-Formel zwischen 7·51 und 8·51 (13%). Den geringsten Wert ergiebt SH_2, den grössten SCl_2, mittlere Werte kommen dem mit zwei Alkylen oder zwei Metallatomen oder einem Alkyl und einem Wasserstoffatom verbundenen Schwefel zu. Die spezifische Dispersion der Merkaptane und Merkaptide scheint sich mit der Grösse des Alkyls zu vermindern, eine Vermehrung findet bei Eintritt eines ungesättigten Radikals statt. Durch Vereinigung von Schwefel mit Chlor wächst die Dispersion (wie die Refraktion).

3. Verbindungen vom Typus SX_2, worin der Schwefel mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist, das zu einem Stickstoff oder Sauerstoff etc. enthaltenden Radikal gehört. — Die Atomrefraktionen des Schwefels erwiesen sich hier mit Ausnahme des Dioxythiobenzols im allgemeinen nach beiden Formeln genügend übereinstimmend, sowohl unter sich wie mit den Werten, welche der Schwefel in den entsprechenden Verbindungen von Gruppe 2 hat. Die Werte für die Dispersion sind ziemlich verschieden.

4. Verbindungen, in denen Schwefel mit Schwefel verbunden ist. Schema XS_nX, wo X ein einwertiges Atom oder Radikal ist. — Ein wesentlicher Unterschied in der Refraktion der beiden Schwefelverbindungen ist nach beiden Formeln nicht vorhanden; dagegen steigt (analog wie bei den Kohlenstoffverbindungen) die Dispersion mit Eintritt eines weiteren Schwefelatoms.

5. Schwefelkohlenstoff und seine Abkömmlinge mit der Gruppe $S{=}C$. — Alle Verbindungen sind charakterisiert durch ein hohes Brechungs- und Dispersionsvermögen. Es scheint den Verfassern jedoch noch voreilig, für den Schwefel die gleichen Unterscheidungen wie für den Aldehyd- und Hydroxylsauerstoff zu machen, da die Rechnungsweise hier sehr in Betracht kommt. Mit Eintritt von mehr Schwefelatomen in die Molekel findet hier ein deutliches Steigen ihres Refraktions- und Dispersionsvermögens statt. Die Isosulfocyanate zeigen für Refraktion und Dispersion höhere Werte als die isomeren Sulfocyanate.

6. Verbindungen vom Typus SX_4. — a) Sulfine. Der Schwefel hat kein konstantes Brechungsvermögen. — b) Thetine. Untersucht ist allein das Bromhydrat des Dimethylthetins. Der Schwefel hat hier eine niedrigere Refraktion als in den Sulfinen. In alkoholischer und wässeriger Lösung wurden gleiche Werte gefunden.

7. Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Anhydride, Säuren, Ester und Salze, Oxychloride etc. Phosphorsulfochlorid. — Die Verbindungen werden in solche geteilt, die sich von SO_2 ableiten und dem Typus SX_4 entsprechen und solche, die als Derivate von SO_3 angesehen werden können. Erstere zeigen ein höheres Brechungs- und Dispersionsvermögen als letztere.

Bei Anwendung der n^2-Formel wurden im allgemeinen viel mehr übereinstimmende Werte erhalten als bei Gebrauch der n-Formel; letztere Formel erweist sich häufig als konstitutiver, was nicht als Nachteil bezeichnet werden kann. Dass gewisse optische Phänomene ihre Erklärung durch die Dissociationstheorie finden können, wie Referent zu zeigen versucht hat, wollen Verfasser nicht zugeben. Doch soll an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden.

M. Le Blanc.

---

130. Notiz über die Leitfähigkeit des Bleihyperoxyds von J. Shields (Chem. News **65**, 87. 1892). Im Gegensatz zu der Angabe von Streintz (**6**, 370) fand der Verf., dass auch wasserfreies Bleihyperoxyd elektrolytisch leitet.

W. O.

---

131. Über den Magnetismus organischer Verbindungen von S. Henrichsen (Wied. Ann. **45**, 38—54. 1892). Die Frage, ob die Magnetisierungsfunktion bei schwach magnetischen oder diamagnetischen Stoffen eine Konstante sei, wird in bejahendem Sinne entschieden. Der Temperaturkoëffizient des Magnetismus ist negativ und schwankt zwischen 0·00103 und 0·00156; da er unsicher bestimmt worden ist, wählt der Verf. einen Mittelwert 0·00133, der für den „Volumenmagnetismus" gültig ist; für den molekularen steigt er wegen der Ausdehnung der Flüssigkeiten auf 0·00016.

Die Bestimmung der Magnetisierungsfunktion in absolutem Masse ergab $0{\cdot}751 \times 10^{-6}$ für Wasser, wonach die anderen Werte umgerechnet werden können. Alkohol kommt auf 0·609, Äther auf 0·582, Schwefelkohlenstoff auf $0{\cdot}739 \times 10^{-6}$.

W. O.

---

132. Über die Konstitution des flüssigen Wassers von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **45**, 91—98. 1892). Der Verf. erörtert im Anschluss an die Dichteanomalie des Wassers die Anomalien des Temperaturkoëffizienten der Kompressibilität, des Druckkoëffizienten der Wärmeausdehnung und des Druckkoëffizienten der Zähigkeit die bekannte Hypothese, dass flüssiges Wasser bei niederer Temperatur aus einem Gemenge von „Wassermolekeln" und „Eismolekeln" bestehe, welche letztere bei steigender Temperatur in erstere übergehen. *W. O.*

---

133. Dissociation von flüssigem Stickstoffhyperoxyd von J. T. Cundall (Journ. Chem. Soc. 1891, 1076—1089). Mittelst eines kolorimetrischen Verfahrens wurde aus der Farbe von Stickstoffhyperoxydlösungen in Chloroform die Menge von NO^2 ermittelt, unter der Annahme, dass im gasförmigen Hyperoxyd bei 30° sämtliche Molekeln in NO^2 übergegangen sind, und dass die Absorptionsgrösse durch das Chloroform nicht wesentlich geändert wird.

Es ergab sich, dass die Lösungen relativ um so stärker absorbieren, je verdünnter sie sind, und je höher ihre Temperatur ist; die Ergebnisse werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Es erfolgt somit auch in Lösungen des Stickstoffsuperoxyds eine Dissociation der Molekeln N^2O^4 in $2\ NO^2$. In einer Notiz hierzu **Dissociation von flüssigem Stickstoffsuperoxyd** von W. Ostwald (Journ. Chem. Soc. 1892, 242—243) prüft der Ref. diese Ergebnisse in Bezug auf die Dissociationsformel $\frac{x^2}{1-x} = Kv$, wo x der dissociierte Anteil und v das Volum ist, und findet für die Konstante K folgende Werte

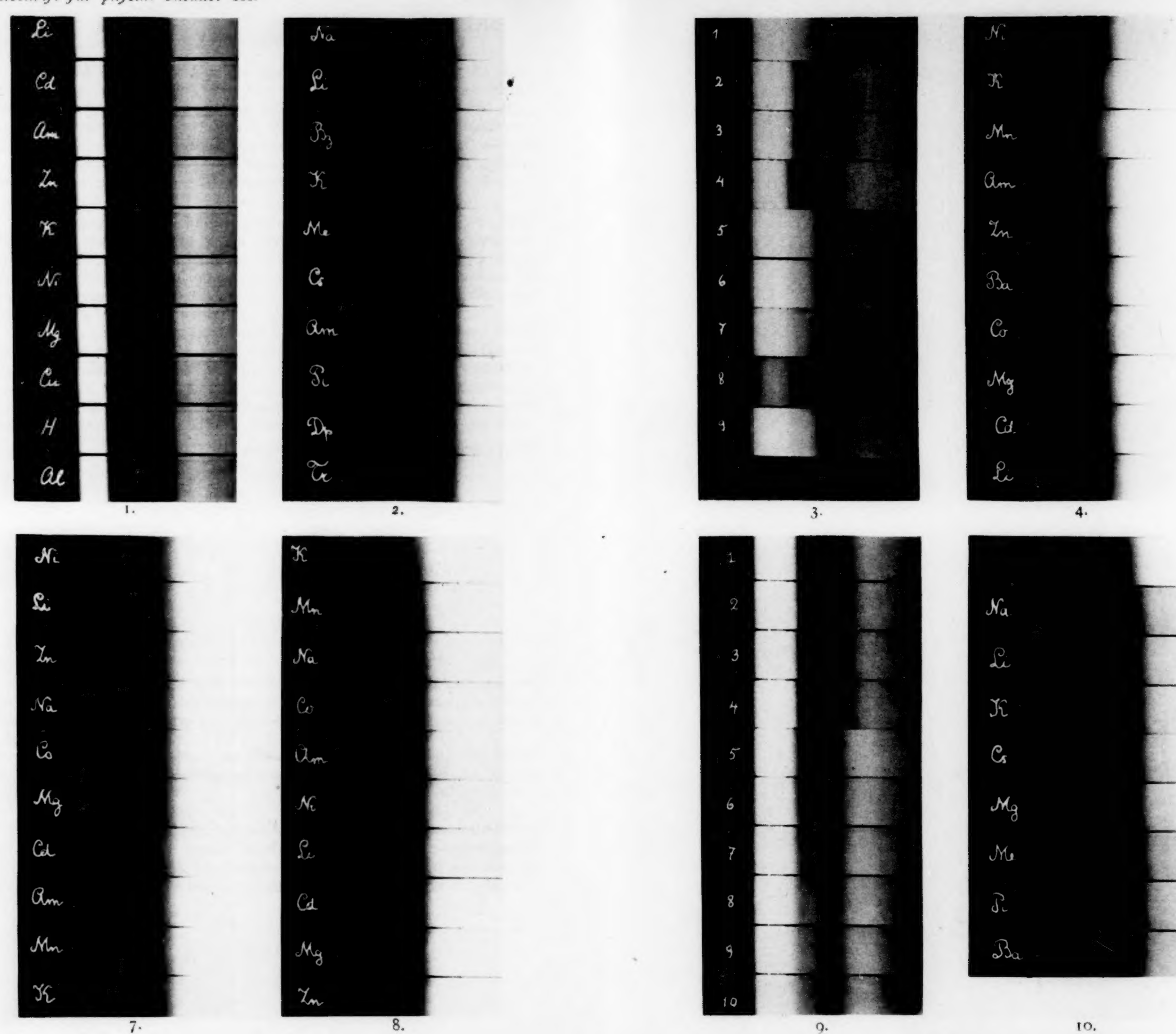
Konzentration	v	x	$K \times 10^9$
9·93	3·8	0·00178	312
6·0	4·4	206	254
4·8	4·5	211	213
3·6	5·7	267	257
2·5	6·5	304	231
2·0	7·0	328	215
1·6	8·06	377	227
1·4	8·7	407	228
0·8	11·2	524	220

Das Stickstoffsuperoxyd folgt also in Lösung demselben Dissociationsgesetz, wie als Gas. Ein Vergleich des Betrages der Dissociation ergiebt, dass, um gleichen Dissociationszustand zu erreichen, die Lösung mehr als hundertmal verdünnter sein muss, als das Gas.

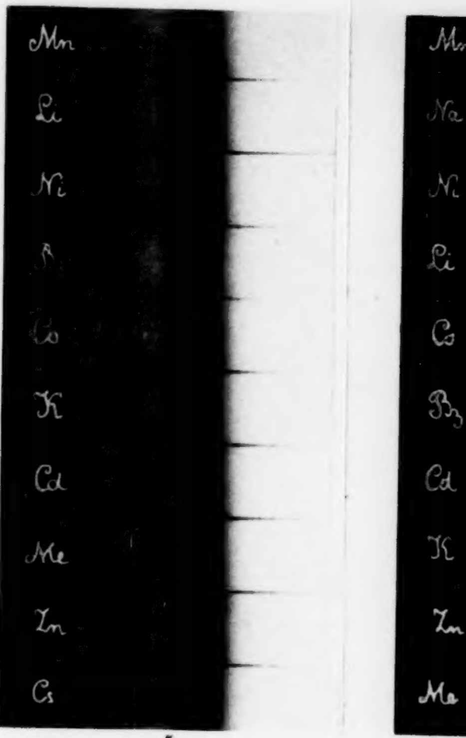
In Bezug auf den Einfluss des Lösungsmittels wird vermutet, dass die von Menschutkin für die Reaktionsgeschwindigkeit beobachtete Reihe (**6**, **41**) sich wiederfinden wird. *W. O.*

---

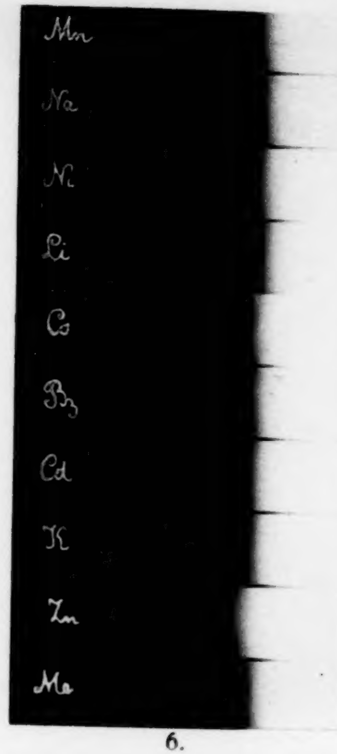
134. Über Widerstandsmessungen mit Hilfe des Telephons von A. Elsas (Wied. Ann. **44**, 666—680. 1891). Die fragliche Methode wird gegen einige von Wien (Wied. Ann. **42**, 593. 1891) erhobene Einwände verteidigt; auch teilt der Verf. seine Erfahrungen bei solchen Widerstandsbestimmungen mit. *W. O.*



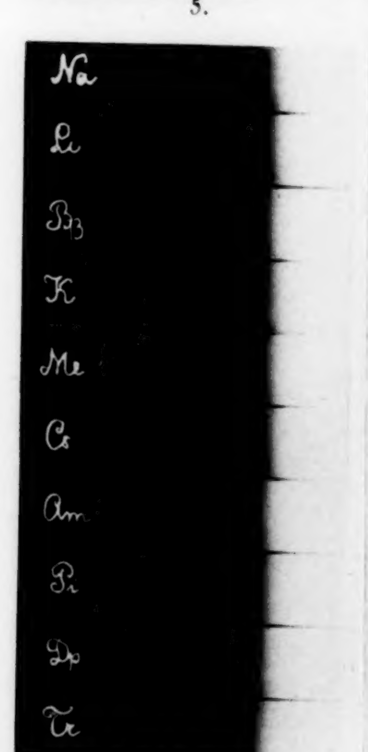
Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



5.



6.

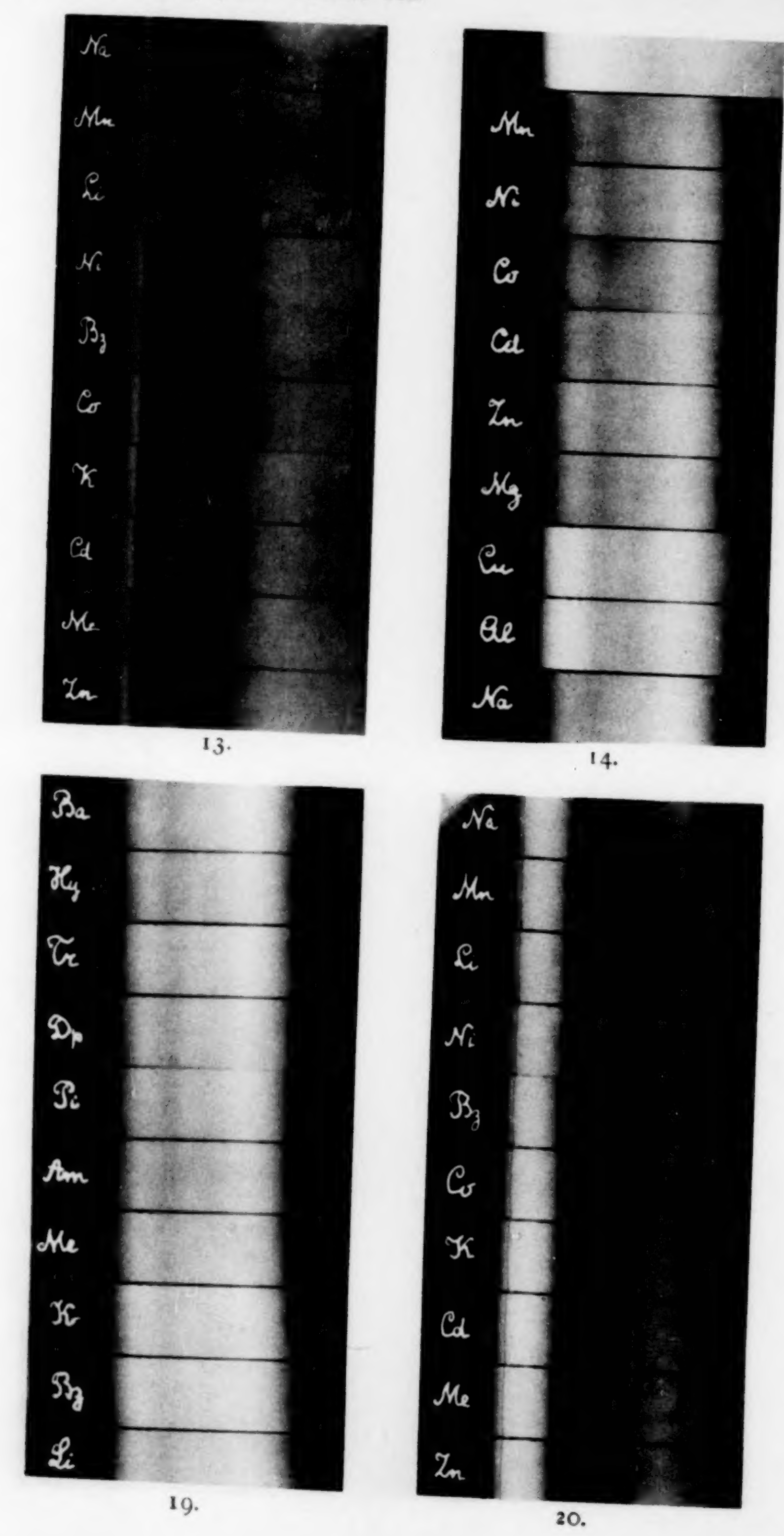


11.

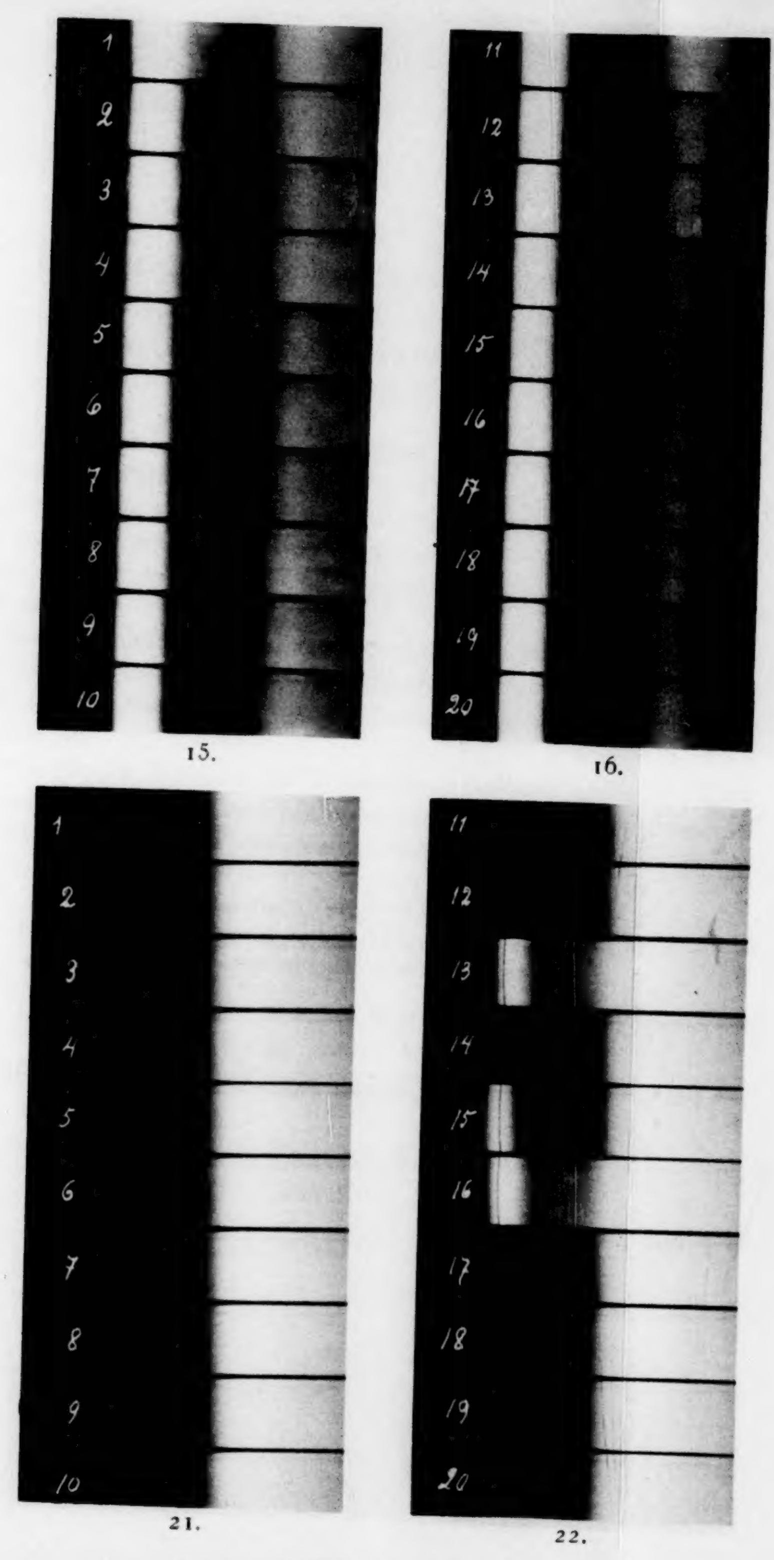


12.

Lichtdruck v. Julius Klinkhardt, Leipzig.


Na
Mn
Li
Ni
Bz
Co
K
Cd
Me
Zn
Mn
Ni
Co
Cd
Zn
Mg
Cu
Al
Na
Ba
Hy
Tr
Dp
Pi
Am
Me
K
Bz
Li
Na
Mn
Li
Ni
Bz
Co
K
Cd
Me
Zn

13. 14. 19. 20.



15.

16.

21.

22.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.



Lichtdruck v. Julius Klinkhardt, Leipzig.

Zur Kenntnis der Umwandlungsintervalle.

Von

W. Meyerhoffer.

(Mit 2 Textfiguren.)

Gelegentlich einer Untersuchung über die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen den Stoffen $CuCl_2$, KCl und H_2O habe ich gezeigt[1]), dass jedem Doppelsalz ein „Umwandlungsintervall" zukommt, welches begrenzt wird einerseits von der Umwandlungstemperatur, andererseits von derjenigen, bei der Wasser auf das Doppelsalz keine zersetzende Wirkung mehr ausübt.

Bezüglich des Cupribikaliumchloridbihydrats $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl$ habe ich nun noch eine Löslichkeitsbestimmung nachzutragen, welche wegen des eigentümlichen Umwandlungsintervalls dieses Doppelsalzes von Interesse ist.

Wie aus der Definition des Umwandlungsintervalls hervorgeht, kann während desselben nur eine Löslichkeitsbestimmung von Doppelsalz + Komponente, nicht aber des reinen Doppelsalzes allein vorgenommen werden.

Löslichkeit von $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl + KCl$ bei 0°.
1 g der gesättigten Lösung enthält 0·203 g $CuCl_2$ und 0·141 g KCl.
(Mittelwert aus zwei Bestimmungen.)

Also sind enthalten auf

100 Mol. H_2O

4·15 Mol. $CuCl_2$ und 5·2 Mol. KCl.

Schreiben wir nun alle bekannten Löslichkeiten für das System $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl + KCl$ her:

100 Mol. H_2O lösen

bei Temp.	Mol. $CuCl_2$	Mol. KCl
0°	4·15	5·2
39·4°	5·56	9·93
49·9°	6·39	11·4
60·4°	7·71	13·6
79·1°	11·1	18·8
90·5°	14·9	24·4

[1]) Diese Zeitschr. 5, 97.

Diese Zahlen sowohl, als ihre graphischen Darstellungen zeigen nichts auffallendes. Anders jedoch wird dies, wenn man zur Darstellung dieser Löslichkeiten das von mir schon früher vorgeschlagene Diagramm benutzt. In demselben erscheint als Abscisse die Temperatur, als Ordinate jedoch das Verhältnis der beiden Einzelsalze in der gesättigten Lösung. Hierbei ist also auf den Wassergehalt der Lösung gar keine Rücksicht genommen, derselbe aber spielt in der That bei Löslichkeiten von Doppelsalzen eine minder wichtige Rolle. In dieser Darstellung erscheinen die Löslichkeitskurven reiner Doppelsalze als gerade Linien.

Geben wir erst die Zahlenwerte:

In den gesättigten Lösungen des Systems $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl + KCl$ sind enthalten:

bei Temp.	auf 100 Mol. $CuCl_2$ Mol. KCl
90·5°	162·2
79·1°	169·4
60·4°	175·8
49·9°	178·4
39·4°	179·8
0°	125·3

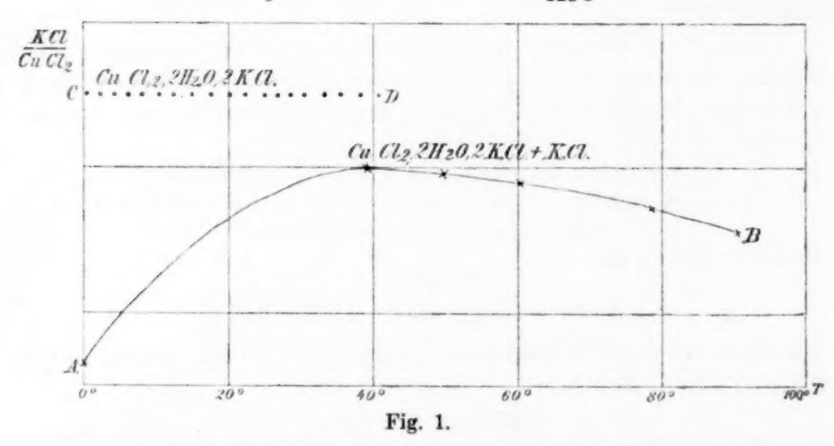
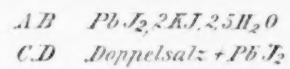


Fig. 1.

In der graphischen Darstellung erscheint diese Eigentümlichkeit als Wendepunkt der Kurve *AB* bei 39° (Fig. 1). Während ich es in meiner früheren Arbeit noch für möglich hielt, dass die Kurve *BA* bei niederen Temperaturen bis zur Höhe der Linie *CD* ansteigen würde, hat die Bestimmung des Punktes *A* gezeigt, dass ein solcher Schnittpunkt nicht vorhanden ist. Dieser Schnittpunkt hätte das Ende des bei 92° beginnenden Umwandlungsintervalls des Cupribikaliumchlorid-

bihydrats bedeutet; von da ab wäre eine gesättigte Lösung des reinen Doppelsalzes möglich gewesen, und dessen Löslichkeitskurve wäre eben *CD*. Nunmehr aber ist es als bewiesen zu betrachten, dass eine gesättigte Lösung des blossen Doppelsalzes bei keiner Temperatur möglich ist. Das Umwandlungsintervall schliesst mit dem kryohydratischen Punkte der Kurve *BA*, ohne sein oberes Ende erreichen zu können. Sicherlich werden sich aber noch viele Doppelsalze wie das Cupribikaliumchloridbihydrat verhalten, ohne jedoch auch den eigentümlichen Wendepunkt in der Kurve *BA* aufzuweisen.

Die neulich erschienene Untersuchung Schreinemakers'[1]) hat beim Doppelsalze PbJ_2, $2KJ$, $2{\cdot}5\,H_2O$ zwei Umwandlungsintervalle nachgewiesen, von denen das eine positiv, das andere negativ verläuft. So will ich nämlich in Zukunft die Umwandlungsintervalle unterscheiden, je nachdem das obere Ende (Temperatur, bei welcher Wasser das Doppelsalz nicht mehr zersetzt) mit steigender oder fallender Temperatur erreicht wird. Positiv sind die Umwandlungsintervalle des Astrakanits und des Cuprikaliumchlorids, während das des Cupribikaliumchloridbihydrats sich aus einem positiven und einem negativen Stücke zusammensetzt.



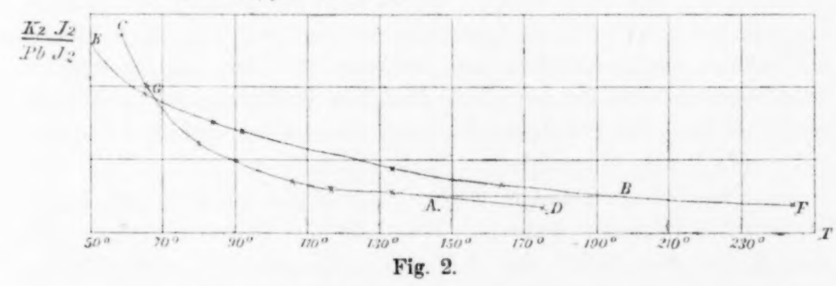


Fig. 2.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen Schreinemakers' lassen sich durch eine zusammengesetzte Kurve wie in Fig 2 wiedergeben. Als Abscisse ist die Temperatur, als Ordinate das Verhältnis $\frac{K_2J_2}{PbJ_2}$ der beiden Jodide in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung aufgetragen. Kurve *CD* bedeutet Doppelsalz $+ PbJ_2$. Das untere Ende des durchweg positiv verlaufenden Umwandlungsintervalls ist unbekannt,

[1]) Diese Zeitschr. 9, 57.

oberes Ende ist A, bei welchem Punkte die Löslichkeitskurve des reinen Doppelsalzes beginnt. Kurve EF bedeutet Doppelsalz + KJ. Das negative Umwandlungsintervall beginnt hier bei F (unteres Ende unbekannt) und endigt bei B (203°), wo also wieder reines Doppelsalz in Berührung mit Wasser existieren kann (Kurve AB). Unterhalb A wird reines Doppelsalz in Berührung mit Wasser zu einem Punkt der Kurve CD, oberhalb B zu einem Punkt der Kurve EF.

Die hier gebrauchte graphische Darstellungsweise lässt noch eine interessante Thatsache zu Tage treten. Die beiden Kurven EF und CD schneiden sich in einem Punkte G (ca. 69°). Das Verhältnis $\frac{K_2J_2}{PbJ_2}$ ist also dort bei beiden Systemen das gleiche, nach meiner Zeichnung etwa 3·7. Sie unterscheiden sich bloss durch ihre Konzentration in Bezug auf Wasser, indem bei 69°, wie aus Schreinemakers' Löslichkeitstabelle hervorgeht (loc. cit. Seite 65), beim System (Doppelsalz + PbJ_2) 1 Mol. PbJ_2 + 3·7 Mol. K_2J_2 ungefähr 100 Mol. Wasser zur Lösung brauchen, während beim System (Doppelsalz + KJ) dieselben 1 Mol. PbJ_2 + 3·7 Mol. K_2J_2 nur etwa den dritten Teil dieser Wassermenge beanspruchen. Man veranschaulicht sich das am besten, wenn man (PbJ_2, 3·7 K_2J_2) gewissermassen als ein einziges Salz auffasst, welches bei 69° zweierlei Lösungen bilden kann, von denen die eine (in Berührung mit $D + KJ$) dreimal so konzentriert ist, als die andere (in Berührung mit $D + PbJ_2$). Trennt man die gesättigten Lösungen von den festen Körpern, so kann man isothermisch von einer Lösung zur anderen gelangen, indem man entweder die erste Lösung entsprechend verdünnt und sie mit ($D + PbJ_2$) in Berührung setzt, oder die zweite im übersättigten Zustand verdampft und bei richtiger Konzentration ($D + KJ$) hinzufügt.

Um das Neue an diesem Ergebnis schärfer hervortreten zu lassen, sei zunächst folgendes bemerkt. Innerhalb des Umwandlungsintervalls eines Doppelsalzes liefern dessen Komponenten nur zwei gesättigte Lösungen[1]. Bei $CuCl_2$, $2H_2O$ $2KCl$, z. B. sind dieselben (Doppelsalz + KCl) . . . I und (Doppelsalz + $CuCl_2$, $2H_2O$) . . . II. In beiden befinden sich (bei allen Temperaturen des Umwandlungsintervalls) mehr $CuCl_2$ als $2KCl$; z. B. bei 40°, in I ca. 0·55 Mol. $CuCl_2$ auf 1 Mol. KCl, in II 2·4 Mol. $CuCl_2$ auf 1 Mol. KCl. Beim Einengen bei dieser Temperatur verhalten sich beide Systeme in charakteristisch verschiedener Weise. System II lässt beim Abdampfen beide feste Körper

[1]) Meyerhoffer, loc. cit. 118, 122.

($D + CuCl_2$, $2H_2O$) auskrystallisieren, während bei I durch Verdampfen nur Doppelsalz krystallisiert, während KCl verschwindet. Denn durch das Einengen darf die Zusammensetzung der Lösung nicht geändert werden; also müssen gleichzeitig 0·55 Mol. $CuCl_2$ und 1 Mol. KCl austreten. 0·5 Mol. $CuCl_2$ werden sich mit 1 Mol. KCl zu Doppelsalz verbinden, der Rest wird einen Teil des am Boden liegenden KCl zu demselben Zwecke verbrauchen. Die Menge des letzteren ist arbiträr. Ist es vollständig verschwunden, so wird nunmehr nur noch reines Doppelsalz auskrystallisieren (Methode zur Reindarstellung desselben), während der $CuCl_2$-Gehalt der Lösung so lange wächst, bis er den Wert von II erreicht, worauf nunmehr auch $CuCl_2$, $2H_2O$ auskrystallisiert. In gleicher Weise mussten sich alle anderen bekannten Fälle von Umwandlungsintervallen während des ganzen Intervalls verhalten.

Hier liegt die Sache anders. Betrachten wir die Systeme ($D + PbJ_2$) . . . A und ($D + KJ$) . . . B bei 69°. Beim Einengen von B werden sich wie früher beide festen Körper abscheiden. Bei Einengen von A wird zunächst wieder, unter Bildung von Doppelsalz, PbJ_2 verschwinden, da aus der Lösung 1 Mol. PbJ_2 mit 3·7 Mol. K_2J_2 austreten. Ist die im übrigen beliebige Menge von PbJ_2 verbraucht, so wird beim weiteren Eindampfen nichts mehr auskrystallisieren, einerlei ob Doppelsalz am Boden liegt oder nicht. Denn durch Austritt des Doppelsalzes würde sich das Verhältnis $\frac{K_2J_2}{PbJ_2}$ verschieben, während wir schliesslich beim System B wieder das ursprüngliche Verhältnis brauchen. (Die zweite noch denkbare Möglichkeit, dass beim Abdampfen zunächst dennoch Doppelsalz auskrystallisiert und beim weiteren Abdampfen wieder in Lösung geht, ist wohl ausgeschlossen.) Ohne etwas abzusetzen wird also die Lösung eingeengt werden bis etwa auf ein Drittel ihrer ursprünglichen Wassermenge. Dann fällt KJ aus, wir haben System B vor uns.

Oberhalb und unterhalb 69° wird beim Eindampfen des Systems A zunächst wieder PbJ_2 verschwinden. Arbeiten wir nun zwischen 69° und 144°, so müssen wir durch weiteres Einengen bei irgend einer dieser Temperaturen zu einer, relativ zum PbJ_2, jodkaliumreicheren Lösung gelangen, indem wir nämlich von einem Punkte der Kurve GA zu dem senkrecht darüber befindlichen Punkte der Kurve GB kommen. Dies kann nur durch weiteres Auskrystallisieren von Doppelsalz erreicht werden, und das System verhält sich also ganz wie oben das System $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl + KCl$. Unterhalb 69° muss uns jedoch ein weiteres Einengen zu einer relativ jodkaliumärmeren Lösung führen, es wird also

beim System $D + PbJ_2$ nach Verschwinden der einen Komponente beim weiteren Abdampfen das am Boden liegende Doppelsalz in Lösung gehen. Bei Zimmertemperatur also würde Wasserentziehung zunächst Verschwinden vom festen PbJ_2, hierauf das von festem Doppelsalz mit sich bringen.

Wir können dieses eigentümliche Ergebnis, das noch einer theoretischen Aufklärung bedarf, auch in folgender Weise umschreiben: Zusatz von KJ erhöht bis 144° die Aufnahmsfähigkeit der Lösungen für das Doppelsalz, falls wir vom System $D + PbJ_2$ ausgegangen waren und PbJ_2 durch Einengen zum Verschwinden brachten. Das Wasser verhält sich aber je nach der Temperatur verschieden. Oberhalb 69° verstärkt, unterhalb 69° vermindert dasselbe die lösende Kraft des KJ, während es bei dieser Temperatur selbst eine Zeit lang die Rolle eines gänzlich indifferenten Körpers spielt, indem etwa Zweidrittel desselben der gesättigten Lösung entzogen werden können, ohne dass sich die Menge des am Boden liegenden Doppelsalzes ändert.

In einer Arbeit über die Löslichkeit des Kupferkaliumsulfats hat Trevor[1]) versucht, die vier möglichen Lösungen herzustellen, welche zwei, ein einziges Doppelsalz bildende, Einzelsalze A und B liefern, nämlich $(A + B)$, $(\overline{AB})$, $(\overline{AB} + A)$ und $(\overline{AB} + B)$. Solche Beispiele waren schon früher beim Astrakanit und beim Cuprikaliumchlorid hergestellt, bei welch' letzterem z. B. die Einzelsalze A und B, $CuCl_2, 2H_2O, 2KCl$ und $CuCl_2, 2H_2O$ heissen, und folgende Lösungen bekannt sind:

$CuCl_2, 2H_2O, 2KCl + CuCl_2, 2H_2O$ . . . . $A + B$
$CuCl_2, 2KCl, CuCl_2 = 2CuCl_2, KCl$ . . . . $\overline{AB}$
$CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O, 2KCl$ . . . . $\overline{AB} + A$
$CuCl_2, KCl + CuCl_2, 2H_2O$ . . . . $\overline{AB} + B$

Im Bestreben, einen einfacheren Fall für die vier möglichen gesättigten Lösungen zu finden, hat nun Trevor eine Grundbedingung des Problems ausser Acht gelassen, indem nämlich eine seiner Lösungen gar keine gesättigte ist, überhaupt keinem definierbaren Systeme entspricht. Dies ist die gemeinschaftliche Lösung der beiden Einzelsalze $CuSO_4, 5H_2O$ und K_2SO_4. Um dieselbe herzustellen, hat Trevor die beiden feingepulverten Einzelsalze mit Wasser zusammengebracht, und als den Moment der Sättigung jenen betrachtet, in welchem die (sich fortwährend ändernde) Lösung den Maximalgehalt an festen Bestand-

[1]) Trevor, diese Zeitschr. 7, 468.

teilen aufwies (worüber ihn successiv entnommene Proben belehrten). Dass aber dieser Moment gerade der Sättigung entspricht, ist unbegründet. Wäre dem so, so müsste die Sättigung, also das Gleichgewicht, einige Zeit lang erhalten bleiben. Da aber der Zustand sich kontinuierlich ändert, so ist klar, dass mehrere Ursachen vorhanden sind, die auf die Menge des Gesamtsalzgehaltes in der Lösung einwirken, welche Wirkung an einer gewissen Stelle ihre Richtung ändert. Solche entgegengesetzte Wirkungen wären z. B. Eindringen neuer Salzmengen in die Flüssigkeit und Verdrängung des schwereren durch das leichtere Salz. Die Stärke beider Wirkungen ist aber in dem betrachteten Falle von allerlei Bedingungen abhängig, wie von der Feinheit der Pulverisierung, Heftigkeit der Umrührung und anderen, so dass das Eintreten jenes Wendepunktes etwas ganz unbestimmtes ist. Keineswegs also darf jener Zustand, wie es Trevor thut, als eine wirkliche gesättigte Lösung betrachtet werden. Eine solche verharrt in ihrem Zustande, bis sie mit neuen Körpern in Berührung gebracht wird, was sowohl für stabile als labile gesättigte Lösungen gilt. Von den erwähnten vier Lösungsgleichgewichten können bei ein- und derselben Temperatur höchstens drei stabil sein. Ob die vierte Lösung (beide Einzelsalze) bei derselben Temperatur auch nur im labilen Zustande überhaupt realisierbar ist, ist bisher nicht bekannt. Mir scheint diese Lösung ein Ding der Unmöglichkeit zu sein[1]). In dem von Trevor untersuchten Falle existiert sie nicht, und ich habe geglaubt, diese Bemerkungen deshalb nicht unterlassen zu sollen, damit der eben erst erstandene Begriff der gesättigten Lösung nicht von neuem mit unzutreffenden Beispielen belegt werde[2]).

[1]) Nur in einem Falle können zwei, eine Molekularverbindung eingehende, Salze bei einer Temperatur vier gesättigte, und sogar stabile Lösungen von allerdings gleicher Zusammensetzung liefern. Dies tritt dort ein, wo eine „traubensäurige“ (racemische) Verbindung eine Umwandlung in ihre beiden aktiven Komponenten erfährt, wie das Natriumammoniumracemat, welches bei 27° in die beiden Tartrate zerfällt. Das Umwandlungsintervall ist in diesem Falle = 0. (Man sehe noch diese Zeitschrift 5, 116, sodann van't Hoff-Meyerhoffer, Stereochemie S. 63, Wien 1892.)

[2]) In der von Herrn Meyerhoffer erwähnten Arbeit ist nicht behauptet worden, dass die beobachtete maximale Löslichkeit als Sättigungszustand des Salzgemisches erwiesen sei; es handelt sich vielmehr in erster Linie um den Nachweis, dass, so lange kein Doppelsalz gebildet ist, das von dessen Gegenwart abhängige Lösungsgleichgewicht weit überschritten werden kann. Ich vermute im übrigen, dass das von Herrn Trevor in zwei unabhängigen Fällen übereinstimmend gefundene Maximum von dem Gleichgewichtszustande der Lösung mit den beiden Sulfaten allein nicht erheblich entfernt gewesen ist. Einen Grund für die Unmöglichkeit eines solchen Gleichgewichts vermag ich, im Gegensatze zu Herrn

Hieran anschliessend möchte ich noch ein Wort über übersättigte Lösungen sagen. Für dieselben hat Bakhuis Roozeboom[1]) nach Verwerfung der älteren, folgende neue Definition vorgeschlagen:

„Eine Lösung ist bei einer bestimmten Temperatur in Bezug auf ein Hydrat übersättigt, wenn sie bei gleicher Konzentration mit diesem Hydrate bei höherer Temperatur existieren kann[2]).“

Der ausgezeichnete Forscher hat aber übersehen, dass diese Definition auch andere Zustände als solche von Übersättigung umfasst. Bei einigen Salzen (beim $CaSO_4, 2H_2O$ z. B. bei 35°) erleidet die Löslichkeitskurve einen Wendepunkt (indem bei dieser Temperatur die „theoretische Lösungswärme“ durch Null durchgeht). Unterhalb 35° sollten also die Gipslösungen nach obiger Definition alle übersättigt sein, während sie doch nur gewöhnliche gesättigte Lösungen vorstellen[3]).

Meyerhoffer, nicht zu erkennen; jedenfalls ist zu der unbedingten Behauptung, dass eine entsprechende Lösung nicht existiert, keine Unterlage vorhanden. Ohne den Verdiensten des Herrn Meyerhoffer um die fragliche Angelegenheit zu nahe treten zu wollen, glaube ich, dass die von ihm zum Schluss geäusserte Befürchtung in diesem Falle um so weniger begründet ist, als ich selbst seit 1883 an der Feststellung des Begriffes der gesättigten Lösung einen wesentlichen Anteil genommen habe. W. Ostwald.

[1]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 8, 36; diese Zeitschr. 4, 31.

[2]) Diese Definition erinnert an die von Mulder aufgestellte (Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, Rotterdam 1864, S. 337): „Behoud van een toestand, aan het zout gegeven door een hoogere temperatuur.“

[3]) Ich bemerke, dass auch Budde (Naturwissensch. Rundschau 1892, S. 65 u. 81) einen Einwand gegen die obige Definition erhoben hat, indem er es als wahrscheinlich hinstellt, dass auch Salze mit abnehmender Löslichkeit übersättigte Lösungen bilden könnten, wonach man also in der Roozeboomschen Definition statt „höherer“ die Worte „einer anderen“ einzusetzen hätte.

Wien, Laboratorium von Prof. Lieben.

Über Schmelzpunkte von Gemengen.

Von

A. Miolati.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Mit 1 Textfigur.)

Léo Vignon hat in der letzten Zeit eine Reihe von Beobachtungen über Schmelzpunkte von Gemischen veröffentlicht[1]) und dieselben in einer Weise besprochen, welche von der gegenwärtig herrschenden Auffassung dieses Gegenstandes sehr erheblich abweicht. Er berechnet den Schmelzpunkt der Gemische unter der Voraussetzung, dass er zwischen den Schmelzpunkten der beiden Bestandteile dem Mischungsverhältnis proportional sich ändere, also graphisch durch eine die beiden Schmelzpunkte der Bestandteile verbindende Gerade dargestellt werde, wenn das Mischungsverhältnis als Abscisse, der Schmelzpunkt als Ordinate aufgetragen wird. Vignon zieht nun aus seinen Untersuchungen den Schluss, dass in allen Fällen die beobachteten Schmelzpunkte von den so berechneten verschieden sind, und zwar sind die Unterschiede in manchen Fällen sehr bedeutend und liegen in der graphischen Darstellung bald über, bald unter den berechneten Punkten. Die die Beobachtungen darstellenden Kurven sollen Unterbrechungen des gleichmässigen Verlaufes zeigen, welche molekularen Verbindungen der geschmolzenen Substanzen entsprechen.

Was die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Schmelzpunkten betrifft, so müssen die letzteren, wenn die zwei Stoffe nicht isomorph sind[2]), niedriger sein als die mittleren Werte, welche durch die die Endpunkte der Kurve verbindende Gerade dargestellt werden und von L. Vignon als berechnete bezeichnet werden. Er scheint den allgemeinen Satz zu ignorieren, welcher der Theorie der Erstarrungsvorgänge von Gemengen zu Grunde liegt, dass der Erstarrungspunkt jedes Stoffes durch

---

[1]) Bull. Soc. Ch. de Paris (3) **7**, 387 und 656.

[2]) F. Küster, Diese Zeitschrift **5**, 601. — **8**, 517.

Auflösen eines anderen Stoffes herabgedrückt wird. Dieser Satz ist bekanntlich nicht nur durch die Erfahrung gegeben, sondern auch theoretisch abgeleitet worden. Trägt man in ein Koordinatensystem als Abscissen die Molekularprozente, als Ordinaten die Schmelztemperaturen der Gemische ein, so werden die letzteren in erster Annäherung durch zwei Gerade dargestellt, welche von den den Schmelzpunkten der Komponenten entsprechenden Ordinaten ausgehend sich nach der Mitte hin senken. Die Erniedrigung des Schmelzpunktes eines der beiden Stoffe für jede Molekel des anderen wird durch die bekannte Gleichung von van't Hoff

$$\varDelta = \frac{1}{100} \frac{2\,T^2}{\lambda}$$

ausgedrückt[1]).

Was die andere Schlussfolgerung Vignons angeht, dass die Kurven in manchen Fällen Unterbrechungen des gleichmässigen Verlaufs (points de rebroussement) zeigen, welche Molekularverbindungen der geschmolze-

[1]) Vgl. W. Ostwald: Lehrb. d. allg. Ch. I, 2. Aufl. 760.

nen Körper darstellen sollen, so ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, dass diese Vorstellung den Thatsachen nicht entspricht[1]).

Obschon die Sache vom theoretischen Standpunkt, so zu sagen, erledigt ist, so schien es doch, nach der Veröffentlichung Vignons, nicht ganz unzweckmässig, durch einige weitere experimentelle Versuche auf die Frage zurückzukommen, was ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Lothar Meyer unternommen habe.

Ich habe absichtlich extreme Fälle untersucht. Es wurden deshalb zuerst die Schmelztemperaturen von Gemengen von Naphtalin (80°) mit einem Körper von ungefähr gleichem Schmelzpunkt (Phenanthren 96°), dann mit einem von viel niedrigerem (Diphenylmethan 25·6°) und endlich mit einem von viel höherem Schmelzpunkt (Anthracen[2]) 213°) untersucht. Es wurden fast immer die Erstarrungstemperaturen der Gemenge bestimmt, welche bei Anwendung einer grösseren Menge Substanz mit den Schmelzpunkten zusammenfallen[3]). Zu diesem Zweck wurde ein Beckmann'scher Apparat angewandt, welcher vollständig in Wasser von der nötigen Temperatur eingetaucht war. Als Thermometer diente im Anfange jeder Versuchsreihe (wo eine Substanz in geringer Menge vorhanden war) ein in $^1/_{100}$ Grad geteiltes, für die übrigen Konzentrationen ein in $^1/_{10}$ Grad geteiltes. Nur beim Anthracen konnte man nicht bequem die Erstarrungstemperaturen bestimmen. Es wurde deshalb meist die Schmelztemperatur der vorher hergestellten Mischung im Kapillarrohr bestimmt.

Die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Temperaturen sind die Rudbergschen oberen Erstarrungspunkte. In der beigefügten Figur (S. 650) sind die Beobachtungen graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

Naphtalin und Phenanthren.

	Angewandte Substanz		Gewichtsprozente		Molekeln von $C_{10}H_8$	Molekeln von $C_{14}H_{10}$	Erstarrungstemperat.		Diff.
	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	unter 100 Mol. des Gemisches		Beob.	Berechn.	
1.	29·97	0·0000	100·00	0·00	100·00	0·00	80°	—	—
2.	„	0·2525	99·16	0·84	99·39	0·61	79·63°	79·67	— 0·04
3.	„	0·6375	97·92	2·08	98·49	1·51	79·14°	79·17	— 0·03

[1]) W. Ostwald, l. c. 1016—1027.

[2]) Von der badischen Anilin- und Soda-Fabrik mit der bekannten Freundlichkeit und in vollkommener Reinheit dem Herrn Prof. L. Meyer zur Verfügung gestellt.

[3]) H. Landolt, Diese Zeitschrift 4, 349.

	Angewandte Substanz		Gewichtsprozente		Molekeln von $C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	Erstarrungstemperat.		Diff.
	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	unter 100 Mol. des Gemisches		Beob.	Berechn.	
4.	29·97	0·7965	96·89	3·11	98·12	1·88	78·95°	78·97	— 0·02
5.	„	1·5745	95·01	4·99	96·36	3·64	77·95°	77·95	0·00
6.	„	2·2880	92·91	7·09	94·80	5·20	77·04°	77·02	+ 0·02
7.	„	3·0596	90·74	9·26	93·16	6·84	76·06°	76·02	+ 0·04
8.	„	3·3514	89·94	10·06	92·52	7·48	75·58°	75·64	— 0·06
9.	„	3·9598	88·33	11·67	91·32	8·68	74·86°	74·85	+ 0·01
10.	„	4·2936	87·45	12·55	90·66	9·34	74·50°	74·41	+ 0·09
11.	„	5·1333	85·38	14·62	89·03	10·97	73·50°	73·32	+ 0·18
12.	„	6·2778	82·68	17·32	86·91	13·09	72·23°	71·83	+ 0·40
13.	„	7·6521	79·66	20·34	83·37	16·63	70·55°	70·04	+ 0·51
14.	„	9·5651	75·81	24·19	81.33	18·67	68·52°	67·55	+ 0·97
15.	„	11·3946	72·45	27·55	78·53	21·47	66·70°	—	—
16.	„	12·5525	70·48	29·52	76·85	23·15	65·32°	—	—
17.	„	14·0805	68·03	31·97	74·76	25·24	64·00°	—	—
18.	„	15·9760	65·23	34·77	72·29	27·71	62·10°	—	—
19.	„	17·9315	62·57	37·43	70·79	29·21	60·20°	—	—
20.	„	19·5015	60·58	39·42	69·02	30·98	59·10°	—	—
21.	„	20·4665	59·52	40·48	67·98	32·02	58·18°	—	—
22.	„	22·1531	57·63	42·50	65·29	34·71	56·63°	—	—
23.	„	23·9181	55·61	44·39	63·54	36·46	55·38°	—	—
24.	19·8860	16·98	53·95	46·05	61·95	38·05	53·90°	—	—
25.	18·3715	„	51·96	48·04	60·07	39·93	51·50°	—	—
26.	16·7315	„	49·63	50·37	57·81	42·19	49·70°	—	—
27.	16·1175	„	48·70	51·30	56·90	43·10	48·80°	—	—
28.	14·9470	„	46·82	53·18	55·04	44·96	48·00°	—	—
29.	13·4025	„	44·11	55·89	52·33	47·67	49·95°	—	—
30.	11·6400	„	40·67	59·33	48·80	51·20	54·30°	—	—
31.	10·2305	„	37·59	62·41	45·61	54·39	57·00°	—	—
32.	8·8265	„	34·20	65·80	41·97	58·03	61·12°	—	—
33.	7·6310	„	31·01	68·99	38·84	61·16	64·90°	—	—
34.	6·4145	„	27·42	72·58	34·44	65·56	68·65°	—	—
35.	5·1690	„	23·34	76·66	29·66	70·34	72·80°	—	—
36.	3·7235	„	18·03	81·97	23·37	76·63	78·50°	—	—
37.	2·3732	„	12·26	87·74	16·27	83·73	83·95°	83·85	+ 0·10
38.	1·5756	„	8·49	91·51	11·43	88·57	87·80°	87·88	— 0·08
39.	0·7834	„	4·41	95·59	6·03	93·97	91·83°	91·89	— 0·06
40	0·0000	„	0·00	100·00	0·00	100·00	95·85°	—	—

Für Phenanthren liegen keine Werte seiner Depressionskonstante vor, Auch die Schmelzwärme ist nicht bestimmt. Nach Raoult berechnet man eine Konstante = 110 (178 × 0·62 = 110·36), welche für die ersten Konzentrationen annähernde Werte der Schmelzpunkte giebt. Als Depressionskonstante des Naphtalins wurde der Wert 69·4 angenommen.

Tabelle 2.

Naphtalin und Diphenylmethan.

	Angewandte Substanz		Gewichtsprozente		Molekeln von $C_{10}H_8$ | $C_{13}H_{12}$ unter 100 Mol. des Gemisches		Erstarrungstemperat.		Diff.
	$C_{10}H_8$	$C_{13}H_{12}$	$C_{10}H_8$	$C_{13}H_{12}$	$C_{10}H_8$	$C_{13}H_{12}$	Beob.	Berechn.	
1.	16·393	0·0000	100·00	0·00	100·00	0·00	80°	—	—
2.	„	0·1870	98·87	1·13	99·14	0·86	79·53°	79·53	0·00
3.	„	0·3325	98·01	1·99	98·48	1·52	79·16°	79·16	0·00
4.	„	0·4415	97·38	2·62	97·99	2·01	78·90°	78·89	0·01
5.	„	0·5790	96·59	3·41	97·38	2·62	78·57°	78·54	0·03
6.	„	0·7744	95·49	4·51	96·53	3·47	78·10°	78·05	0·05
7.	„	1·0124	94·18	5·82	95·48	4·52	77·52°	77·45	0·07
8.	„	1·3554	92·31	7·69	94·07	5·93	76·67°	76·59	0·08
9.	„	1·7144	90·53	9·47	92·62	7·38	75·81°	75·68	0·13
10.	„	3·1299	83·97	16·03	87·33	12·67	72·60°	72·12	0·48
11.	„	4·4554	78·63	21·37	82·85	17·15	69·90°	68·78	1·12
12.	„	5·9599	73·34	26·66	78·31	21·69	66·90°	64·98	1·92
13.	„	7·7274	67·96	32·04	73·57	26·43	63·53°	—	—
14.	„	9·7304	62·75	37·25	68·83	31·17	60·03°	—	—
15.	„	11·5044	58·76	41·24	65·18	34·82	57·17°	—	—
16.	„	14·0894	53·78	46·22	60·43	39·57	53·40°	—	—
17.	„	16·2409	50·23	49·77	56·99	43·01	50·35°	—	—
18.	„	18·9579	46·37	53·63	53·05	46·95	47·00°	—	—
19.	„	21·3404	43·44	56·56	50·20	49·80	44·30°	—	—
20.	„	23·3544	41·24	58·76	47·95	52·05	42·10°	—	—
21.	„	25·7254	38·92	61.08	45·54	54·46	39·50°	—	—
22.	9·4599	15·238	38·30	61·70	44·92	55·08	39·20°	—	—
23.	8·3969	„	35·53	64·47	41·84	58·16	36·25°	—	—
24.	6·8543	„	31·03	68·97	37·12	62·88	30·70°	—	—
25.	5·1143	„	25·13	74·87	30·60	69·40	22·30°	—	—
26.	4·1220	„	21·29	78·71	26·20	73·80	15·40°	—	—
27.	2·6930	„	15·02	84·98	28·83	81·17	17·35°	16·22	+ 1·13
28.	1·3307	„	6·36	93·64	10·29	89·71	21·30°	21·00	+ 0·30
29.	0·9302	„	5·75	94·25	7·42	92·58	22·50°	22·39	+ 0·11
30.	0·5322	„	3·31	96·69	4·38	95·62	23·76°	23·78	— 0·02
31.	0·3227	„	2·07	97·93	2·71	97·29	24·49°	24·51	— 0·02
32.	0·1652	„	1·07	98·93	1·41	98·59	25·05°	25·06	— 0·01
33.	0·0000	„	0·00	100·00	0.00	100·00	25·64°	—	—

Der Mittelwert der molekularen Depressionskonstante des Diphenylmethans (von Schmelzpunkt = 25·6°) wurde, bei Anwendung von Naphtalin als gelöste Substanz von J. F. Eykman[1]) = 68·2 gefunden. Ich habe diese Zahl bei der Berechnung zu Grunde gelegt.

[1]) Diese Zeitschr. 4, 501.

Tabelle 3.

Naphtalin und Anthracen.

	Angewandte Substanz		Gewichtsprozente		Molekeln von … unter 100 Mol. des Gemisches		Erstarrungstemperat.		Diff.
	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	Beob.	Berechn.	
1.	27·28	0·0000	100·00	0·00	100·00	0·00	80°	—	—
2.	„	0·4910	98·23	1·77	98·72	1·28	79·32°	79·30	+ 0·02
3.	„	0·6460	97·68	2·32	98·33	1·67	79·10°	79·08	+ 0·02
4.	„	0·8323	97·04	2·96	97·84	2·16	78·79°	78·81	— 0·02
5.	„	1·0023	96·45	3·55	97·43	2·57	78·52°	78·57	— 0·05
6.	„	1·4285	95·19	4·81	96·37	3·63	77·76°	77·96	— 0·20
7.	„	2·0722	93·17	6·83	94·82	5·18	76·68°	77·04	— 0·64
8.	„	2·7824	90·74	9·26	93·17	6·83	76·54°	—	—
9.	„	3·3893	88·95	11·05	91·81	8·19	76·74°	—	—
10.	11·958	1·872	86·47	13·53	89·88	10·12	85·8°	—	—
11*.	1·924	0·617	75·71	24·29	81·28	18·72	95°	—	—
12*.	1·274	0·545	67·01	32·99	76·47	23·53	111°	—	—
13*.	2·082	1·496	58.19	41·81	66·00	34·00	135°	—	—
14*.	2·656	2·088	55·98	44·02	63·95	36·05	138°	—	—
15.	2·927	2·636	52·60	47·40	60·74	39·26	146·3°	—	—
16*.	1·832	1·830	50·03	49·97	58·13	41·87	149°	—	—
17*.	1·810	2·448	42·51	57·49	50·70	49·30	163°	—	—
18*.	1·016	2·220	31·39	68·61	39·29	60·71	179°	—	—
19*.	1·015	2·849	26·29	73·71	33·11	66·89	186°	—	—
20*.	0·780	2·600	23·08	76·92	29·47	70·53	190°	—	—
21.	0·781	3·124	19·96	80·04	25·80	74·20	193·7°	—	—
22*.	0·569	2·716	17·32	82·68	22·55	77·45	195°	—	—
23*.	0·297	2·000	12·93	87·07	17·12	82·88	200°	—	—
24.	0·3519	3·124	10·09	89·91	10·30	89·70	206·6°	—	—
25.	0·1379	„	4·19	95·81	5·78	94·22	210·8°	—	—
26.	0·000	„	0·00	100·00	0·00	100·00	212·8°	—	—

Die mit * bezeichneten Bestimmungen sind in der Kapillare ausgeführt worden, die übrigen mit dem in die Substanz eingesenkten Thermometer. Die erhaltenen Schmelztemperaturen können nur annähernd richtig sein, da in dem ersten Falle der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand nicht scharf war, indem sich zuerst das Naphtalin zum Teil verflüssigte, in dem zweiten dagegen, wegen der höheren Temperatur, ein Teil des Naphtalins (dessen Siedepunkt nur wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Anthracens liegt) in Dampfform vorhanden war, so dass die Mischung, in welche das Thermometer eingetaucht war, in Wirklichkeit eine etwas andere Zusammensetzung hatte, als angegeben ist. Vielleicht könnte man darauf die nach aussen gewölbte Form des längeren Schenkels der Kurve 3 zurückführen.

Vignon glaubte einen Unterschied zwischen den Gemengen mit oder ohne Anthracen zu finden; die ersteren sollten immer ähnliche Kurven geben ohne „points de rebroussement“. Ein Blick auf die drei Kurven zeigt uns sofort, dass prinzipiell kein Unterschied unter ihnen besteht. Es giebt immer eine Mischung, deren Schmelzpunkt unter den Schmelzpunkten beider Komponenten liegt. (Eutektische Legierung von F. Guthrie[1].) Die Lage dieses Punktes hängt hauptsächlich von der Differenz zwischen den beiden Schmelzpunkten der Komponenten und von deren Schmelzwärme ab. Sind die Schmelzpunkte der Bestandteile ungefähr gleich, so liegt das Minimum ungefähr in der Mitte, d. h. bei einer Mischung aus gleichviel Molekeln beider Stoffe. Sind dagegen die Schmelzpunkte sehr ungleich, so rückt das Minimum sehr nahe an den Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Bestandteiles heran. Die Kurven weichen nicht sehr, aber doch immerhin recht merklich von der Geraden ab und zeigen, dass die Erniedrigung des Gefrierpunktes zwar angenähert, aber nicht genau der gelösten Molekelzahl proportional ist.

[1] Phil. Mag. (5) **17**, 462.

Tübingen, im April 1892.

Über Dissociation in verdünnten Tartratlösungen [1]).

Von

R. v. Sonnenthal.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. R. Přibram
an der Universität in Czernowitz.

Über die polarimetrischen Eigenschaften aktiver Salzlösungen liegen bisher nicht viele Beobachtungen vor. In den wenigen Arbeiten jedoch, die hierüber gemacht wurden, konzentriert sich das Hauptinteresse der betreffenden Beobachter auf die Frage, ob und welche Gesetzmässigkeiten zwischen dem molekularen Drehungsvermögen einer Säure und dem ihrer Salze bestehen.

Krecke [2]) modifizierte und erweiterte zunächst den E. Mulderschen [3]) Satz: „dass die drehenden Substanzen bestimmte aktive Radikale enthalten, welche in andere aktive Atomkomplexe übergehen können, deren Rotationsvermögen um ein Vielfaches in geraden Zahlen von demjenigen der ursprünglichen Radikale verschieden ist", auf folgende zwei Gesetze:

1. „Wenn ein optisch aktiver Körper mit einem optisch inaktiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modifiziert wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert, oder es wird derartig modifiziert, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.

2. Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, die Multipla einer und derselben Zahl sind."

Landolt [4]) unternahm hierauf eine experimentelle Prüfung des Mulder-Kreckeschen Gesetzes an der Weinsäure und ihren Salzen. Er führte seine Untersuchungen in der Weise aus, dass er als allgemeine Vergleichslösung, diejenige von 7·69 g Weinsäure in 100 cbcm

---

[1]) Inaugural-Dissertat. Aus den Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. Wien, II. Abt., Bd. **100**.

[2]) Archives Néerlandaises **6**, 1871. Auszug: Journ. f. praktische Chemie von Kolbe **5**, p. 6.   [3]) Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 58.

[4]) Ber. der deutschen chem. Ges. 1873, **6**, p. 1073.

Lösung annahm, hierfür aus der von ihm für die Weinsäure abgeleiteten Formel:

$$[\varrho]_D = 15{\cdot}06 - 0{\cdot}131\,C$$

das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\varrho]_D = 14{\cdot}05$$

und daraus die molekulare Rotation:

$$[M]_D = \frac{150}{100} \cdot [\varrho]_D = 21{\cdot}08$$

ableitete, und nun das molekulare Drehungsvermögen äquivalenter Lösungen der Tartrate der Alkalimetalle (1 Mol. der Verbindung auf 100 Mol. Wasser) mit der oben beschriebenen Lösung verglich.

Landolt kommt dabei zu dem Schlusse, dass die molekulare Drehung der Tartrate mit 1 Atom einwertigen Metalls das doppelte und diejenige der 2 Atome Metall enthaltenden das dreifache des molekularen Drehungsvermögen der freien Weinsäure beträgt. Damit war das Gesetz der multiplen Drehungen bei der Weinsäure bewiesen.

Oudemans[1]) äusserte hierauf Bedenken bezüglich der von Landolt gefundenen Gesetzmässigkeiten, denen Landolt[2]) entgegentritt.

Längere Zeit hindurch beschäftigte sich dann niemand mit dieser Frage, bis im Jahre 1885 Oudemans[3]) eine Arbeit über das molekulare Drehungsvermögen der Chinasäure und ihrer Salze, ferner der Podokarpinsäure und ihrer Salze publizierte. Mir war die Originalarbeit leider nicht zugänglich, aber aus dem in den Beiblättern[4]) enthaltenen Auszug ist es doch möglich, das wesentlichste dieser Arbeit und ihrer Resultate kennen zu lernen. Oudemans spricht den Satz aus: „dass das molekulare Drehungsvermögen der Salze in etwas verdünnterer Lösung von der Beschaffenheit des nicht aktiven Teiles unabhängig ist“.

Ähnliche Ergebnisse geben die Messungen von Hoppe-Seyler an den cholalsauren Salzen, von Landolt an den Tartraten und Kamphoraten, von Schneider[5]) an den Salzen der Äpfelsäure und jüngstens von W. Hartmann[6]) an den kampfersauren Salzen.

---

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. 1873, **6**, p. 1166.

[2]) Ber. der deutschen chem. Ges. 1873, **6**, p. 1282.

[3]) Versl. en Mededeel. d. kon. Ak. van Wetensch. Amsterdam (3) **3**, p. 408—425. [4]) Beibl. **9**, p. 635.

[5]) L. A. **207**, p. 286. 1881.

[6]) Ber. **21**, 1888, p. 221.

Hierbei wurden immer aus den für die einzelnen Salze bestimmten Kurven die Werte für die „maximale Verdünnung“ bestimmt, selbstverständlich unter der Voraussetzung, dass die bei höherer Konzentration experimentell bestimmten Kurven auch bei grosser Verdünnung denselben regelmässigen Verlauf zeigen. Ob sich dies auch thatsächlich so verhält, wurde in keinem Falle untersucht.

Auf Anregung des Herrn Prof. Přibram untersuchte ich nun einige neutrale und saure Tartrate bezüglich des Konzentrationseinflusses in sehr verdünnten Lösungen, und zwar mit Hilfe eines äusserst präzisen Instrumentes, das mir erlaubte bis zu Verdünnungen unter 0·2% zu gehen, ohne dass die Fehlergrenzen des Apparates oder der Beobachtungen einen Einfluss auf die Resultate geübt hätten. Bevor ich letztere bekannt gebe, sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Přibram, für seine thatkräftige Unterstützung bei vorliegender Arbeit, sowie für die überaus grosse Freundlichkeit, mit der er mir den wertvollen Polarisationsapparat zur Verfügung stellte, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Die freie Weinsäure selbst giebt auch noch bei einer Verdünnung von 0·2% eine stetig zunehmende Vergrösserung der spezifischen Rotation, wie dies Přibram[1]) schon bei Verdünnungen bis circa 0·34 gezeigt hatte; nur bekam ich etwas kleinere Zahlen, die so ziemlich genau mit der von Arndtsen[2]) angegebenen Formel zur Berechnung der spezifischen Drehung von Weinsäurelösungen übereinstimmen. Die Formel lautet, wenn man mit q die Wassermenge in 100 Teilen Lösung bezeichnet:

$$[\alpha]_D = 1{\cdot}950 + 0{\cdot}1303\, q.$$

Darnach würde eine 0·2% Weinsäurelösung das spezifische Drehungsvermögen besitzen:

$$[\alpha] = 1{\cdot}950 + 0{\cdot}1303 \times 99{\cdot}8 = 14{\cdot}954.$$

Das Mittel aus circa 110 Beobachtungen einer 0·2001..% und 0·199998% Lösung von Weinsäure in Wasser ergab bei einem spezifischen Gewicht von 1.00142 und bei einer Temperatur von + 20° den mittleren Ablenkungswinkel:

$$\alpha = 0{\cdot}08983$$

in einem Rohre von 3 dm.

[1]) Ber. der deutschen chem. Ges. **20**, 1887, p. 1846.

[2]) Ann. chim. et phys. **54**, p. 403. Pogg. Ann. **105**, p. 312. (Landolt, Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. 1879, p. 44.)

Hieraus das spezifische Drehungsvermögen:

$$[\alpha] = \frac{100 . \alpha}{l . d . p} = 14 \cdot 9509,$$

welche Zahl nur um ein sehr geringes von der aus der Arndtsenschen Formel abgeleiteten abweicht.

Die Untersuchung der Tartrate ergab zunächst die Thatsache, dass ihre spezifischen Drehungen mit abnehmender Konzentration ebenfalls abnehmen. Bei der Untersuchung von Lösungen von solcher Verdünnung, wie sie mit den früher benutzten Apparaten nicht untersucht werden konnten, ergiebt sich, dass die bis zu einer gewissen Konzentration fallenden Kurven bei weiterer Verdünnung langsam und regelmässig zu steigen beginnen.

Es muss also in diesen sehr verdünnten Lösungen irgend eine Zustandsänderung des gelösten Körpers vorgegangen sein, und diese Zustandsänderung wird man sich am besten als eine Dissociation der Salzmolekeln vorstellen können. Hierfür spricht auch, dass nach meinen Beobachtungen diese polarimetrisch nachgewiesene Zustandsänderung eine Funktion der Zeit ist. Untersucht man nämlich eine derartig verdünnte Lösung frisch bereitet, so zeigt sich wohl schon eine Zunahme des spezifischen Drehungsvermögens gegenüber der weniger verdünnten Lösung, aber je länger man die Lösung stehen lässt, d. h. je länger man ihr Zeit lässt zu dissociieren, um so grösser wird dieser Unterschied, bis schliesslich ein Moment eintritt, wo die Werte innerhalb grösserer Zeitintervalle die gleichen bleiben, d. h. die Dissociation eine vollständige geworden ist.

Ferner hängt der Moment und die Grösse dieser Zustandsänderung sehr wesentlich ab von der Natur der die Salze bildenden Metalle, sowie von der Löslichkeit der betreffenden Salze in Wasser überhaupt; dies sind alles Momente, die für die Annahme einer Dissociationserscheinung sprechen.

Die im vorhergehenden gemachten Bemerkungen deuten die Gesichtspunkte an, von welchen ich bei der Anstellung meiner Beobachtungen ausgegangen bin. Ehe ich auf eine weitere Erörterung der sich ergebenden theoretischen Beziehungen eingehe, will ich eine kurze Beschreibung des Apparates und die Resultate der mit demselben vorgenommenen Beobachtungen voranschicken.

Der Apparat.

Derselbe ist ein von Schmidt und Haensch in Berlin angefertigter Halbschattenapparat mit Lippichschem Polarisator. Analysator und Polarisator befinden sich in einer Entfernung, die es ermöglicht, Rohre bis zu 5 dm Länge einzuschalten. Mittelst einer Schlittenvorrichtung kann man rasch hintereinander Beobachtungen des leeren und des gefüllten Rohres vornehmen, und wurde auch immer zu je einer Beobachtung die betreffende Nullpunktsbestimmung gemacht. Der silberne Teilkreis ist in ganze und 0·2 Grade eingeteilt und mittelst einer mit Mikrometer beweglichen Trommelteilung können noch 0·001 Grade sicher abgelesen werden. Als Lichtquelle diente ein Münkescher Brenner, auf dem sich zwei mit Platindrahtnetzen umwickelte Platinstäbchen befanden. Das erforderliche *NaCl* wurde vorher vollständig geschmolzen, zu Staub zerrieben und die erwähnten Platinnetze zu starker Rotglut erhitzt, in das in einem Platinschiffchen befindliche Kochsalz eingewälzt, wodurch ein recht helles Natriumlicht erreicht wurde. Der Brenner selbst war in einer dunklen Kammer eingeschlossen, von der aus — um Wärmestrahlung zu vermeiden — eine aus isolierender Substanz hergestellte Röhre zum Polarisator führte. Die Beleuchtung der Scheibe wurde durch zwei rechts und links befindliche Gaslampen besorgt, die mit hohen schwarzen Cylindern umgeben waren, aus denen aussen lackierte, krumme Glasstäbe, die an ihrem äusseren Ende durch Schieber verschliessbar waren, das Licht nach Belieben auf die Skala lenkten. Auf diese Weise waren alle störenden Lichteindrücke bei der Beobachtung im verfinsterten Raume thunlichst vermieden.

Die Beobachtungsröhren waren mit Tubus für Thermometer und Mänteln versehen, durch die temperiertes Wasser geleitet wurde, so dass sämtliche Beobachtungen bei der gleichen Temperatur — $+20^0$ — vorgenommen werden konnten. Die Verschlussplatten wurden durch federnde Hülsen festgehalten, und so leichter als bei den sonst üblichen Verschraubungen ein Druck auf das Glas vermieden.

Als gültige Zahlenwerte wurde das Mittel aus ca. 20—40 bei sehr verdünnten Lösungen aus noch mehr Beobachtungen angenommen.

Zur Beurteilung der Genauigkeit des Apparates, sowie der möglichen Fehlergrenzen, mögen die folgenden Tabellen beitragen, von denen Tabelle I: Nullpunktsbestimmungen für den rechten und linken Halbkreis, Tabelle II: Winkelbestimmungen einer bekannten Lösung, bei je nach einer Bestimmung erfolgten Drehung der Scheibe um 180^0, zeigen.

Tabelle I.

Nullpunktsbestimmungen.

Halbkreis rechts	Differenz	Halbkreis links	Differenz
183·128		2·960	
	— 0·004		— 0·002
183·124		2·958	
	— 0·010		0·006
183·114		2·952	
	+ 0·010		+ 0·014
183·124		2·966	
	0·000		— 0·006
183·124		2·960	
	+ 0·008		+ 0·010
183·132		2·970	
	+ 0·004		+ 0·006
183·136		2·976	
	— 0·020		— 0·023
183·116		2·953	
Summe: 1464·998		23·695	

Aus der Summe 1464·998 berechnet sich als Mittel für die Ablesung rechts:

183·12475.

Aus der Summe 23·695 berechnet sich als Mittel für die Ablesung links:

2·961875.

Berücksichtigt man nun die Differenzen der thatsächlichen Ablesungen von dem gefundenen Mittelwerte, so ergiebt sich als Fehler

rechts	links
+ 0·011	+ 0·012

Tabelle II.

Beobachtungsreihe für eine ca. 0·5% Lösung von norm. weinsaurem Lithium.

Leeres Rohr				Volles Rohr	
rechts	Differenz	links	Differenz	links	rechts
183·078	0·532	2·910	0·534	2·376	182·546
3·091	0·552	182·927	0·554	182·373	2·539
183·076	0·533	2·909	0·531	2·378	182·543
3·098	0·556	182·930	0·556	182·374	2·542
183·086	0·532	2·916	0·533	2·383	182·554
3·074	0·540	182·906	0·539	182·367	2·534
183·071	0·539	2·900	0·537	2·363	182·532
3·064	0·555	182·897	0·554	182·343	2·509

Hieraus ergiebt sich als mittlere Ablenkung für

rechts	links
0·5424	0·5423

Hieraus das gesamte Mittel:

$$\alpha = 0{\cdot}54235.$$

Berechnet man aus vorstehenden Zahlen nach den von Kohlrausch angegebenen Formeln die verschiedenen Fehler, so erhält man, wenn man mit n die Anzahl der Beobachtungen, mit $d_1, d_2, d_3 \ldots d_n$ die Abweichungen vom arithmetischen Mittel und mit S die Summe der Fehlerquadrate, d. i. $S = d_1{}^2 + d_2{}^2 + d_3{}^2 + \cdots d_n{}^2$ bezeichnet:

1. Den mittleren Fehler einer Bestimmung:

$$\pm\sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm\, 0{\cdot}01014.$$

2. Den mittleren Fehler des Resultates:

$$\pm\sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \pm\, 0{\cdot}00253.$$

3. Den wahrscheinlichen Fehler einer Bestimmung:

$$\pm\, 0{\cdot}674\sqrt{\frac{S}{n-1}} = \pm\, 0{\cdot}00683.$$

4. Den wahrscheinlichen Fehler des Resultates:

$$\pm\, 0{\cdot}674\sqrt{\frac{S}{n(n-1)}} = \pm\, 0{\cdot}00171.$$

Die Lösungen wurden alle durch genaueste Wägung festgestellt und nach der von Landolt[1]) angegebenen Formel

$$P = p + p \cdot 0{\cdot}0012\left(\frac{1}{d} - 0{\cdot}12\right)$$

auf den luftleeren Raum bezogen.

Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mittelst eines circa 20 cm^3 fassenden Sprengelschen Pyknometers bestimmt und mit Hilfe der Formel[2]):

$$d^{20}_{4} = \left(\frac{F}{W} 0{\cdot}99707 + 0{\cdot}00119\right),$$

worin F das Gewicht der Flüssigkeit, W dasjenige des Wassers bedeutet, ebenfalls auf den luftleeren Raum bezogen.

Zu den Untersuchungen dienten folgende Salze:

1. Normales weinsaures Kalium.
2. Normales weinsaures Natrium.
3. Normales weinsaures Ammonium.
4. Normales weinsaures Lithium.
5. Saures weinsaures Kalium.
6. Saures weinsaures Natrium.

---

[1]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen organ. Substanzen. 1879, p. 130.

[2]) F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik. 3. Aufl. p. 40.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im folgenden tabellarisch zusammengestellt.

In den Tabellen bedeutet:

1. p den Prozentgehalt der Lösung an aktiver Substanz.
2. l die Länge des Beobachtungsrohres.
3. T die Zeit zwischen Darstellung der Lösung und Beobachtung.
4. α den beobachteten mittleren Ablenkungswinkel.
5. d das spezifische Gewicht.
6. $[\alpha]_D$ das aus der Formel:

$$[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha}{l.d.p}$$

berechnete spezifische Drehungsvermögen für das gelbe Natriumlicht.

1. Normales weinsaures Kalium $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2 H_2O$.

Das von Trommsdorf bezogene Präparat wurde nach einmaligem Umkrystallisieren in grossen hellen Krystallen erhalten, die bei ca. 110° das Krystallwasser verloren. Behufs Prüfung auf seine Reinheit wurde eine gewogene Menge im Platintiegel mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und das zersetzte Produkt in einer Thonmuffel durch obenstreichende Feuerluft bis zur Trockene eingedampft.

I. 0·3026 g gaben 0·224 g Kaliumsulfat.
II. 0·2573 g gaben 0·1902 g Kaliumsulfat.

In 100 Teilen

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2 H_2O$
Kalium	33·18	33·14	33·19

Tabelle III.

Normales weinsaures Kalium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
2·0644	2 dm	frisch ber.	1·0706 }	1·0161	25·518 }
"	"	48 St.	1·0707 }	"	" }
0·5196	3 dm	frisch ber.	0·3826	1·0062	24·397
0·4087	"	"	0·2929	1·0052	23·766
0·3013	"	"	0·2277	1·0048	25·0650
"	"	60 St.	0·2319 }	"	25·527 }
"	"	80 St.	0·2325 }	"	" }
0·2077	"	frisch ber.	0·1641	1·0039	26·227
"	"	65 St.	0·1747	"	27·928
"	"	80 St.	0·1795 }	"	28·697 }
"	"	92 St.	0·1797 }	"	" }

Bei Betrachtung der Werte in der Tabelle III zeigt sich, dass die Dissociation für das normale weinsaure Kalium zwischen 0·4% und 0.3% beginnt; und zwar scheint die Grenze näher bei der stärkeren Konzentration zu liegen, da die Dissociation bei 0·3% schon bei frisch bereiteter Lösung eine ziemlich starke ist. Die Zeit scheint bei diesem sehr leicht wasserlöslichen Salze keine bedeutende Rolle zu spielen. Berechnet man den Zuwachs, den die spezifische Drehung zwischen den Lösungen von 0·4% und 0·3% erfährt, so ergiebt sich, dass derselbe ca. 6·9% der spezifischen Drehung der Lösung von 0·3% beträgt.

2. Normales weinsaures Natrium $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$.

Das von Trommsdorf bezogene Präparat wurde nach wiederholtem Umkrystallisieren in büschelförmigen Nadeln erhalten. Dieselben gaben bei ca. 140° alles Krystallwasser ab und wurden wie das vorhergehende Salz quantitativ untersucht. Es ergaben:

I. 0·04453 g gaben 0·3255 g Natriumsulfat.
II. 0·3175 g „ 0·2322 g Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$
Natrium	23·68	23·69	23·71

Tabelle IV.

Normales weinsaures Natrium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
0·2244	2 dm	frisch ber.	1·4184	1·0169	31·354
„	„	24 St.	1·4175	„	„
1·0474	„	frisch ber.	0·658	1·0101	31·097
„	„	24 St.	0·6578	„	„
„	„	48 St.	0·6589	„	„
0·5233	„	frisch ber.	0·3266	1·0069	30·993
0·399	„	„	0·2446	1·0057	30·474
0·2983	3 dm	frisch ber.	0·2702	1·0049	30·047
„	„	48 St.	0·2848	„	31·668
„	„	60 St.	0·2839	„	„
0·2587	„	60 St.	0·2572	1·0040	33·012
„	„	80 St.	0·2584	„	„

Beim normalen weinsauren Natrium (Tabelle IV) tritt ebenfalls zwischen 0·4% und 0·3% der Lösung Dissociation ein; doch liegt hier die Grenze näher zu der geringeren Konzentration, nachdem die 0·3% Lösung frisch bereitet noch eine Dekrescenz der Drehungskurve zeigt

und erst nach längerem Stehen einen Zuwachs der spezifischen Rotation erkennen lässt. Letzterer beträgt ungefähr 3·7 % der spezifischen Drehung der 0·3 % Lösung.

3. Normales weinsaures Ammonium $C_4H_4O_6(NH_4)_2$.

Das von Trommsdorf bezogene Präparat bildete grosse wasserhelle Krystalle, die an der Luft Ammoniak abgaben, das schon am Geruche zu erkennen war. Zur Prüfung auf den Prozentgehalt an Ammoniak wurde die lufttrockene, gewogene Substanz in einem Kolben mit überschüssiger ammoniakfreier Kalilauge drei Stunden lang gekocht und das entwickelte Gas in 20 cm³ einer titrierten Schwefelsäure aufgefangen, dann mit einer festgestellten Ammoniaklösung (1 cm³ der H_2SO_4-Lösung = 2·1782 cm³ der NH_3-Lösung; in 1 cm³ der letzteren 0·00628 g NH_3) zu Ende titriert.

I. 0·3282 g in 20 cm³ H_2SO_4 aufgefangen, wurden mit 34·2 cm³ NH_3 zu Ende titriert, enthielten demnach 0·058824 g NH_3.

II. 0·5206 g in 20 cm³ H_2SO_4 aufgefangen, wurden mit 29 cm³ NH_3 zu Ende titriert, enthielten demnach 0·091656 NH_3.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_4O_6(NH_4)_2$
Ammoniak	17·92	17·6	18·48

Tabelle V.

Normales weinsaures Ammonium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100 \cdot \alpha}{l \cdot d \cdot p}$
1·2355	3 dm	frisch ber.	1·2548 }	1·0052	33·677
"	"	24 St.	1·2556 }	"	"
0·4993	"	24 St.	0·4564	1·0026	30·387
0·3998	"	48 St.	0·3703	1·0025	30·796
0·3003	"	frisch ber.	0·2628	1·0018	29·109
"	"	24 St.	0·2882	"	31·925
0·2453	"	24 St.	0·244	1·0017	33·0995
"	"	48 St.	0·2638 }	"	35·786 }
"	"	80 St.	0·2589 }	"	" }

Tabelle V giebt die Werte für die verschiedenen Lösungen des normalen weinsauren Ammoniums. Auch hier liegt die Dissociationsgrenze wieder zwischen den Lösungen von 0·4 % und 0·3 % und zwar näher zu letzterer, da sie frisch bereitet noch ein Fallen der Kurve und erst nach 24stündigem Stehen ein Steigen derselben zeigt.

Die Differenz zwischen dem spezifischen Drehungsvermögen der 0·4 % und 0·3 % Lösung beträgt bei diesem Salze circa 3·5 % der letzteren.

4. Normales weinsaures Lithium $C_4H_4O_6Li_2$.

Das Salz wurde durch Eintragen äquimolekularer Mengen von reinem Lithiumkarbonat in gelöste Weinsäure und Ausscheidenlassen im Vakuum gewonnen. Kaum krystallinisches, nicht hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches weisses Pulver. Auch hier wurde das Lithium als Sulfat bestimmt:

I. 0·2566 g gaben 0·1756 g Lithiumsulfat.
II. 0·4017 g „ 0·2721 g Lithiumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_4O_6Li_2$
Lithium	8·70	8·62	8·64

Tabelle VI.

Normales weinsaures Lithium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100.\alpha}{l.d.p}$
0·6888	3 dm	frisch ber.	0·779	1·0045	37·531
"	"	24 St.	0.7787	"	"
0·499	"	frisch ber.	0·542	1·0037	36·074
"	"	24 St.	0·5436	"	"
0·4003	"	frisch ber.	0·4311	1·0031	35·811
0·3000	"	"	0·3171	1·0025	35·148
"	"	48 St.	0·333	"	36·945
"	"	80 St.	0·3335	"	"
0·216	"	frisch ber.	0·2439	1·0019	37·570
"	"	40 St.	0·2469	"	38·039
"	"	80 St.	0·2480	"	"

Auch beim normalen weinsauren Lithium (Tabelle VI) tritt die Dissociation zwischen 0·4% und 0·3% näher zu letzterem gelegen auf, und zwar beträgt die Differenz der spezifischen Drehungen ca. 3% der spezifischen Drehung der 0·3%-Lösung. Wie bei den vorigen leicht wasserlöslichen Salzen erfolgt die Dissociation entweder gleich oder nach kurzem Stehen vollständig.

5. Saures weinsaures Kalium $C_4H_5O_6K$.

Das von Trommsdorf als weisses Pulver bezogene Präparat wurde, wie das neutrale Salz, quantitativ auf Kalium geprüft. Es ergaben:

I. 0·3447 g gaben 0·1589 Kaliumsulfat.
II. 0·4837 g „ 0·2222 Kaliumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_5O_6K$
Kalium	20·66	20·59	20·74

Tabelle VII. Saures weinsaures Kalium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100 . \alpha}{l . d . p}$
0·4116	3 dm	frisch ber.	0·2743	1·0044	22·119
„	„	48 St.	0·2739	„	„
0·3001	„	frisch ber.	0·1825	1·0041	20·192
0·2407	„	frisch ber.	0·1598	1·0011	22·241
„	„	48 St.	0·1618	„	22·379
„	„	80 St.	0·1664	„	23·025
„	„	120 St.	—	—	—

Die Untersuchungen des sauren Kalisalzes der Weinsäure (Tab. VII) konnten erst — infolge der Schwerlöslichkeit in Wasser — bei ca. 0·5% vorgenommen werden. Die Dissociationsgrenze liegt erst unterhalb 0·3%, obwohl angenommen werden muss, dass sie nicht weit unter dieser Verdünnung liegt, da bei einer 0·24%-Lösung schon im frischen Zustande eine Vergrösserung der Drehung konstatiert wurde. Infolge der äusserst geringen Löslichkeit des Salzes in Wasser geht die vollständige Dissociation, wie man sieht, sehr langsam vor sich; nach 80stündigem Stehenlassen zeigte die 0·24%-Lösung noch eine Vergrösserung des Winkels α, und es ist anzunehmen, dass auch hier die Dissociation nicht völlig erreicht war; nach weiteren vierzig Stunden war leider die Lösung infolge von Schimmelbildung für die polarimetrische Beobachtung unbrauchbar geworden.

6. Saures weinsaures Natrium $C_4H_5O_6Na + H_2O$.

Das von Trommsdorf bezogene Präparat stellte weisse, in Wasser nicht allzuschwer lösliche Krystallnadeln dar, die bei circa 110° alles Krystallwasser verloren.

Die wasserfreie Substanz ergab bei der Analyse:

I. 0·5024 g gaben 0·2059 g Natriumsulfat.
II. 0·3906 g „ 0·1603 g Natriumsulfat.

In 100 Teilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_5O_6Na$
Natrium	13·27	13·29	13·37

Tabelle VIII. Saures weinsaures Natrium.

p	l	T	α	d	$[\alpha] = \frac{100 . \alpha}{l . d . p}$
1·3312	2 dm	frisch ber.	0·6548	1·0107	24·333
„	„	48 St.	0·6551	„	„
0·4943	„	48 St.	0·2255	1·0057	22·680
0·3999	3 dm	48 St.	0·2691	1·0052	22·307
0·2993	„	48 St.	0·1856	1·0045	20·584
0·1997	„	frisch ber.	0·1219	1·0040	20·267
„	„	24 St.	0·1504	„	24·997
„	„	73 St.	0·1526	„	25·366
„	„	90 St.	0·1527	„	„

Das saure weinsaure Natrium (Tabelle VIII) zeigt die Dissociationserscheinung erst bei einer circa 0·2%-Lösung. Da es jedoch leichter in Wasser löslich ist, als das entsprechende Kalisalz, so braucht es zur vollständigen Dissociation keinen so langen Zeitraum wie dieses.

Übersicht über die Resultate.

Vergleicht man sämtliche vorstehenden Untersuchungen untereinander, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Die wässerigen Lösungen, sowohl der neutralen, als auch die der sauren Salze der Weinsäure, zeigen bei einer gewissen Verdünnung eine Zustandsänderung.

2. Der Eintritt dieser Zustandsänderung erfolgt bei den neutralen Tartraten zwischen 0·4% und 0·3%, bei den sauren erst zwischen 0·3% und 0·2%.

3. Der Eintritt und die Grösse dieser Zustandsänderung im Verhältnis zum normalen Zustand ist abhängig von der Natur des das Salz bildenden Metalles oder Radikales; und zwar: je grösser das Atomgewicht des Metalles oder das Molekulargewicht des Radikales ist, bei um so grösserer Konzentration beginnt die Änderung, und um so grösser ist der Unterschied vom normalen Zustand.

4. Die Geschwindigkeit, mit der die Zustandsänderung vor sich geht, scheint ausschliesslich von der grösseren oder kleineren Wasserlöslichkeit des betreffenden Salzes abzuhängen.

Aus alledem ergiebt sich, dass man diese Zustandsänderung, wie schon früher erwähnt, für eine Dissociationserscheinung halten kann. Vor allem spricht für diese Annahme, dass zur Hervorrufung dieser Erscheinungen den Salzen relativ grosse Wassermassen zugeführt werden müssen, dass ferner der Moment der Zustandsänderung mit dem Grösserwerden des Atomgewichtes früher eintritt — es ist ja leicht erklärlich, dass das schwerere Metall leichter dissociieren wird als das leichtere — und schliesslich, dass auch die Wasserlöslichkeit dabei eine Rolle spielt.

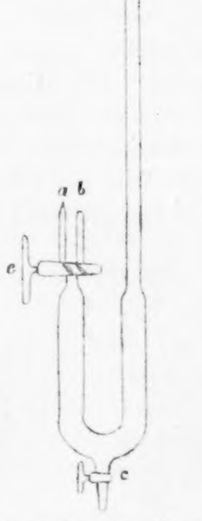
Ein Vorlesungsversuch, die Effusion der Gase betreffend.

Von

Paul C. Freer.

(Mit 1 Textfigur.)

In dem letzten mir zukommenden Hefte dieser Zeitschrift beschreibt Heinrich Biltz[1]) einige Vorlesungsversuche, welche die Effusion der Gase in lehrreicher Weise zeigen. Es wird vielleicht nicht ohne Interesse sein, wenn ich einen von mir konstruierten Apparat, welcher die Erscheinung der Effusion quantitativ zur Anschauung bringt, an dieser Stelle beschreibe. Der Zweck des Apparates ist das Gesetz zu demonstrieren, dass zwei Gase im umgekehrten Verhältnis der Quadratwurzeln ihrer spezifischen Gewichte durch enge Öffnungen ausströmen.



Wie Figur zeigt, wird ein etwa 200 ccm enthaltendes, *U*-förmig gebogenes Rohr einerseits mit einem doppelt durchbohrten Glashahn, andererseits mit einem Barometerrohr verbunden. Die Öffnung *a* des Glashahns ist capillar ausgezogen, und wird dann noch, durch sorgfältiges Erhitzen in einer sehr kleinen, leuchtenden Flamme so weit zusammengeschmolzen, dass die Luft beim Durchblasen eben noch die Flamme in Bewegung zu bringen vermag. Der Raum zwischen der Spitze *a* und dem Glashahn muss möglichst klein gelassen oder, was noch besser ist, beinahe durch ein vor dem Ausziehen hineingeschobenes Stück Glasrohr erfüllt werden. Die Öffnung *b* wird wie gewöhnlich gelassen, und der Hahn *c* dient als Abfluss für das Quecksilber.

[1]) IX. Band, Heft 2.

Um die Effusion zu zeigen, wird zuerst so viel Quecksilber in den Apparat gegossen, um den Raum bei *c* abzusperren, der zweifach durchbohrte Hahn wird so gestellt, dass *b* offen ist, und wird nun durch den Hahn *d* der Apparat, z. B. mit reinem und trockenem Wasserstoff gefüllt, was nach fünf Minuten langem Durchstreichen geschehen ist; *e* wird nun geschlossen und Quecksilber in den langen Schenkel des Apparates bis zu einer markierten Höhe von ca. 500 mm gegossen. Durch momentanes Drehen des Hahnes *c*, so dass die Spitze *a* offen ist, wird die kleine Menge Luft, welche sich darin befindet, ausgetrieben, *e* wird nun wieder geschlossen und das Volum von Gas im kurzen Schenkel abgelesen. Nachdem alles fertig ist, wird *e* so gedreht, dass die Spitze *a* mit der Röhre kommuniziert, und man notiert genau die Zeit, welche verbraucht wird, bis das Quecksilber zu einer markierten, nahe dem doppelt durchbohrten Hahne liegenden Stelle gestiegen ist, was bei meinem Apparat, wenn er mit Wasserstoff gefüllt ist, sieben Sekunden in Anspruch nimmt. Nun wird das ganze mit z. B. trockenem und reinem Sauerstoff, genau wie vorher mit Wasserstoff geschehen war, gefüllt, das Quecksilber wieder in den langen Schenkel bis zur vorigen Höhe gegossen, und, nachdem man dafür gesorgt hat, dass das Volum Sauerstoff genau dasselbe wie das des Wasserstoffs bei dem vorigen Versuch ist, wird nun wieder bei *a* geöffnet und die Zeitdauer des Abfliessens des Sauerstoffs notiert. Bei genügender Sorgfalt des Füllens werden die Zeiten des Diffundierens der Gase wie 1:4 gefunden. Mit meinem Apparat verbraucht der Wasserstoff sieben Sekunden, der Sauerstoff $27\frac{3}{4}$ bis 28 Sekunden. Mit Hilfe dieses Apparates kann man natürlich ebenfalls die spezifischen Gewichte mehrerer Gase, falls die Effusionsgeschwindigkeit eines bekannten Gases festgestellt ist, genügend genau und schnell für Vorlesungszwecke berechnen.

University of Michigan, im März 1892.

Über Kondensations- und Verdampfungshöfe.

Von

O. Lehmann.

In einer Notiz über „die Fernwirkung wässeriger Lösungen auf Wasserdunst“[1]) vermisst Herr Beyerinck in meinem Buche „Molekularphysik“ eine Beschreibung der Hofbildung bei Kondensation von Dämpfen in der Nähe von Stoffen, welche diese Dämpfe absorbieren. In Anbetracht, dass allerdings diese Erscheinung nur an versteckter Stelle erwähnt ist und dass die hübschen Figuren des Hrn. Beyerinck auch zur Verdeutlichung des dortigen, etwas knapp gehaltenen Textes dienen können, sei es mir gestattet darauf hinzuweisen, dass die Bildung der genannten Höfe, welche analog den Wachstumshöfen bei Krystallen[2]) Kondensationshöfe genannt werden können, sich an zwei Stellen — zugleich mit Nutzanwendung — beschrieben findet; nämlich in Bd. II, Seite 151 zum Nachweis, dass die Dampfspannung an einer stark gekrümmten Oberfläche grösser ist als an einer schwach gekrümmten und Seite 188—189 zum Nachweis der Verschiedenheit der Dampftension von überkühltem Schmelzfluss und Erstarrungsprodukt bei gleicher Temperatur. Wenn ich mich auf diese beiden Fälle beschränkte, so geschah es deshalb, weil hier die Verhältnisse besonders einfach liegen. Durch die Abgabe und Aufnahme des Dampfes erleidet weder der verdampfende noch der wachsende Körper stoffliche Änderung, und der Diffusionsvorgang im Hofe wird also mehr oder weniger stationär, indem ihn nur die namentlich von der Dichtigkeit des Dunstniederschlages abhängigen Formänderungen der Grenzflächen beider Körper nach und nach beeinflussen. Die Erklärung des Vorgangs ist ganz analog derjenigen der Hofbildung bei Schwefelglobuliten, eine Fernwirkung bestehend in Attraktion von Nebelkügelchen oder dergl. existiert nicht[3]).

Bei den von Herrn Beyerinck beobachteten Erscheinungen ist der Vorgang insofern wesentlich komplizierter, als die hofbildenden Tropfen

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 264. 1892.

[2]) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 318 u. 337.

[3]) l. c. **1**, 729, ferner 535 u. ff. (An Stelle der übersättigten Lösung tritt hier übersättigter Dampf.)

durch Dampfaufnahme ihre Zusammensetzung ändern und somit in diesem Falle nicht nur der Stoff, sondern auch die Grösse des Tropfens für den assymptotisch sich herstellenden Endzustand massgebend wird.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass ähnlich wie dem Wachstumshofe ein Lösungshof[1]) entspricht, so auch dem „Kondensationshofe“ ein „Verdampfungshof“ gegenübergestellt werden kann.

[1]) l. c. **1**, 483.

Über den Umsatz von Wasserstoff mit Chlor und Sauerstoff,

eine Studie über chemisches Gleichgewicht.

Von

J. A. Harker,

Dalton Chemical Scholar in the Owens College, Manchester.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Mit 9 Textfiguren.)

Als die Lehre von der chemischen Massenwirkung, auf welche C. L. Berthollet seine Theorie der chemischen Verwandtschaft gegründet hatte, nach einem halben Jahrhundert der Vergessenheit entrissen wurde, geschah dies durch zwei gleichzeitig veröffentlichte Arbeiten, deren eine sich mit Vorgängen in tropfbaren Flüssigkeiten beschäftigte [1]), während die andere gasförmige Stoffe behandelte [2]). Da nun in den meisten Fällen Gase viel einfachere Verhältnisse zeigen als die tropfbaren Flüssigkeiten, so hätte man erwarten mögen, dass für jene schneller als für diese eine richtige allgemein anwendbare Theorie der chemischen Massenwirkung gefunden werde. Es ist aber das entgegengesetzte eingetreten. Die von Guldberg und Waage [3]) für umkehrbare Vorgänge aufgestellte Theorie hat bald eine sehr weitgehende Anwendung auf flüssige Gemische oder Lösungen erhalten, während der Versuch, sie auch auf Gase anzuwenden, auf erhebliche Schwierigkeiten stiess, die längere Zeit nicht zu überwinden waren. Wir wissen jetzt, dass dieser Misserfolg hauptsächlich dem zufälligen Umstande zuzuschreiben ist, dass eines der zuerst untersuchten Gase, das Kohlenoxyd, ein ganz unerwartetes Verhalten gegen Sauerstoff zeigt, dessen Entdeckung ein Verdienst von H. B. Dixon ist.

---

[1]) H. Debus, Über chem. Verwandtschaft. Ann. Chem. Pharm. 85, 103. 1853.

[2]) R. Bunsen, Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft. Ann. Chem. Pharm. 85, 137. 1853.

[3]) Études sur les affinités chimiques, programme de l'université. Christiania, 1867.

Die Theorie von Guldberg und Waage sagt bekanntlich aus, dass, wenn zwei Stoffe A und B' sich miteinander zu A' und B umzusetzen vermögen, und dieser Vorgang umkehrbar ist, so dass die beiden einander entgegengesetzten Umsetzungen

$$A + B' = A' + B \quad \text{und} \quad A' + B = A + B'$$

gleichzeitig stattfinden können, dann die im Gleichgewichtszustande vorhanden bleibende Anzahl p, p', q, q' der Teilchen jedes dieser Stoffe, welche sich nebeneinander in der Lösung befinden:

$$pA + p'A' + qB + q'B'$$

bestimmt wird durch die Gleichung: $\frac{p}{p'} = \varkappa^2 \frac{q}{q'}$, wo die Grösse $\varkappa^2$ eine als „Affinitäts“- oder „Verwandtschaftskoëffizient“ bezeichnete konstante Grösse darstellt.

Dieselbe ist zwar nicht absolut konstant, sondern mit der Temperatur und anderen äusseren Umständen oft ziemlich stark veränderlich. Jedoch sind die Grenzen, innerhalb deren sie unverändert bleibt, bei flüssigen Gemischen in der Regel ziemlich weit, während bei Gasen, insbesondere bei dem zuerst und hauptsächlich untersuchten Gemische von Kohlenoxyd und Wasserstoff mit zur Verbrennung beider unzureichenden Mengen von Sauerstoff, zunächst fast jede Beobachtung einen anderen Wert der Konstante ergab.

A. Horstmann[1]) fand den Grund dieser Unregelmässigkeiten in dem den untersuchten Gasen beigemengten Wasserdampfe, und zeigte zugleich, dass übereinstimmende Werte des Verwandtschaftskoëffizienten erhalten wurden, wenn die Gase getrocknet, und auf ein bestimmtes Volumen der in beliebigem Verhältnis gemischten beiden brennbaren Gase stets die gleiche Menge Sauerstoff angewandt wurde.

H. B. Dixon[2]) entdeckte in seiner ungefähr gleichzeitig mit der Horstmanns und ohne Kenntnis der ersten Veröffentlichungen desselben begonnenen Untersuchung, dass gut getrocknetes Kohlenoxyd nur sehr schwierig mit Sauerstoff verbrennt, und dass daher der so vielfach untersuchte Vorgang gar nicht, wie geglaubt wurde, in einem Kampfe der beiden brennbaren Gase um den ihnen gebotenen Sauerstoff bestehe, sondern dieser zunächst dem Wasserstoff ganz allein zufalle und erst, nachdem Wasser gebildet worden, ein Umsatz zwischen

---

[1]) Verhandl. des Naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg 1876, 1877 u. 1878. Liebigs Ann. **190**, 228. 1878.

[2]) H. B. Dixon, Conditions of Chemical Change in Gases. Phil. Trans. Roy. Soc. London 1884. 619.

diesem und dem Kohlenoxyd eintrete, der umkehrbar:

$$H_2O + CO = H_2 + CO_2 \quad \text{und} \quad H_2 + CO_2 = H_2O + CO$$

und demnach dem Guldberg-Waageschen Gesetze unterworfen sei. Aus dieser Erkenntnis ergaben sich sofort als Bedingungen für die Gültigkeit dieses Gesetzes die beiden Forderungen, dass 1. die Temperatur hoch genug erhalten werde, dass alles gebildete Wasser im Gaszustande verbleibe, und dass 2. nicht mehr Sauerstoff zugesetzt werde, als zur Bildung des am Umsatze beteiligten Wassers nötig ist; denn bei Überschuss von Sauerstoff würde der Umsatz zwischen drei Stoffen (H_2O, CO und O_2) und nicht zwischen zweien (H_2O und CO) sich abspielen.

Für den Gleichgewichtszustand:

$$p\,CO + p'\,CO_2 + q\,H_2 + q'\,H_2O$$

wurde die Guldberg-Waagesche Gleichung:

$$\frac{p}{p'} = \varkappa^2 \frac{q}{q'}$$

bestätigt und die Konstante $\varkappa^2 = 4$ gefunden, oder

$$\frac{p}{p'} = 4\frac{q}{q'} \quad \text{und} \quad \frac{pq'}{p'q} = 4.$$

Nachdem so die Gültigkeit des Gesetzes auch für gasförmige Stoffe sicher und zuverlässig nachgewiesen war, erschien es von Interesse, einen zweiten Fall eines solchen in einfachen Gasgemischen eintretenden Gleichgewichts zu studieren; deshalb stellten Dixon und der Verfasser einige Vorversuche über die Verteilung des Wasserstoffs zwischen Sauerstoff und Chlor an. Dieser Vorgang war früher von Konrad Bötsch studiert worden. In seiner 1882 der naturwissenschaftlichen Fakultät hiesiger Universität eingereichten Dissertation, die später in Liebigs Ann. **210**, 207 veröffentlicht wurde, sagt er: „Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff verbrennt erst dann Sauerstoff, resp. bildet sich erst dann Wasser, wenn die vorhandene Quantität Chlor nicht hinreichend ist, sich mit der gesamten Menge des Wasserstoffs zu Chlorwasserstoff zu verbinden.“ G. Schlegel[1]), der 1884 mit verbesserten Apparaten, welche die Fehler von Bötsch vermieden, hier arbeitete, dehnte die Beobachtungen auf Kohlenwasserstoffe, wie Methan, Äthan, Äthylen, Acetylen und andere Körper, wie Methyloxyd, Methylchlorid etc. aus. Seine Ergebnisse bestätigten die von Bötsch gemachte Beobachtung, dass der Wasserstoff das Chlor vor dem Sauerstoffe bevorzugt. Wenn dies auch im grossen und ganzen

[1]) Lieb. Ann. **226**, 133.

richtig ist, so haben wir, Prof. Dixon und ich, doch gefunden, dass die von Bötsch über Gemische aus Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff aufgestellte Behauptung, dass bei Überschuss von Chlor nur Salzsäure gebildet werde, zu weit geht, dass sich vielmehr stets auch etwas Wasser bildet. Unter den Bedingungen, unter denen Bötsch arbeitete, waren allerdings die entstandenen Wassermengen ohne Zweifel zu klein, um sicher nachgewiesen zu werden. Unsere Beobachtungen, welche die Wasserbildung nachweisen, sind in den Proceedings of the Manchester Literary und Philosophical Society 1890, Band 3 publiziert. Wird eine Mischung von 40 Volumen Wasserstoff, 40 Chlor und 60 Sauerstoff in einem Eudiometer bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck explodiert, so findet eine Verminderung des Volums um ungefähr 10% statt. Dies rührt hauptsächlich von der Bildung einer gewissen Menge Wasserdampf her und von dessen Verdichtung mit der gleichzeitig gebildeten Salzsäure. Die Menge des gebildeten Wasserdampfs variiert mit der Grösse der kühlenden Oberfläche, mit welcher die Gase während der Explosion in Berührung kommen, und folglich auch mit der Form des gebrauchten Gefässes. Nachdem wir der in Newcastle versammelten British Association eine Mitteilung über unsere Versuche gemacht hatten, erschien in den Comptes rendus 1889 eine Abhandlung von Hautefeuille und Margottet und später in den Annales de Chimie et de Physique, **20**, 1890, eine ausführlichere, in welcher die Verfasser Versuche beschreiben, deren Resultate gut mit den unserigen übereinstimmen. Ihre Versuche sind aber insofern nicht einwurfsfrei, als sie es unterlassen haben, ihr Explosionsgefäss zu erwärmen, um die Verdichtung des in der hohen, während der Explosion erreichten Temperatur zunächst gasförmigen Wasserdampfes zu vermeiden.

Anderer Arbeiten wegen wurden unsere Versuche nicht fortgesetzt, bis ich sie in dem hiesigen Laboratorium wieder aufnahm.

Um einen solchen Gleichgewichtsfall wie den besprochenen zu studieren, muss man sich zunächst mit den einzelnen Reaktionen, die gleichzeitig in der Explosion stattfinden können, genau bekannt machen und namentlich entscheiden, ob dieselben unmittelbar erfolgen oder nur in Gegenwart eines dritten Körpers stattfinden können. In diesem Falle sind die möglichen Reaktionen die sechs folgenden:

a) Die Synthese und Zersetzung des Wassers: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (1)
$2H_2O = 2H_2 + O_2$ (2)

b) Die Synthese und Zersetzung der Salzsäure: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (3)
$2HCl = H_2 + Cl_2$ (4)

c) Die sekundären Umsätze zwischen den zuerst entstehenden Wasserstoffverbindungen und den negativen Elementen:

$$\left.\begin{array}{l} 4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2 \quad (5) \\ 2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2 \quad (6) \end{array}\right\}$$

Erste Reaktion: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$.

Dixon[1]) hat gezeigt, dass der kleinste Druck, unter welchem Knallgas explodiert, derselbe ist im trockenen wie im mit Wasserdampf gesättigten Zustande. Infolgedessen ist es wahrscheinlich, dass diese Reaktion eine direkte ist.

Zweite und vierte Reaktion: Dissociation von H_2O und HCl.

Was diese Reaktionen betrifft, so ist es bekannt, dass, wenn Wasserstoff mit irgend einem Gase, mit welchem er sich verbindet, unter gewöhnlichen Bedingungen in einem Eudiometer[2]) explodiert, keine messbare Menge desselben übrig bleibt. Auch wurde in den folgenden Versuchen kein Wasserstoff nach der Explosion mehr gefunden, mit Ausnahme von Versuch 18, in welchem eine sehr grosse Menge verdünnenden Gases vorhanden war, und selbst hier betrug der übrige Wasserstoff nur 0·1 ccm. Eine bleibende Dissociation von Wasserdampf oder Salzsäure findet demnach in diesen Versuchen nicht statt.

Dritte Reaktion: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Für Chlorknallgas wurde beinahe gleichzeitig von Pringsheim[3]) und Dixon und dem Verfasser (l. c.) gefunden, dass die Trockenheit der Mischung bei der Verbindung der Gase im Lichte eine wesentliche Rolle spielt. Nach unseren Versuchen braucht die durch Phosphorsäureanhydrid getrocknete Mischung, damit sie sich unter Explosion verbinde, fünfundzwanzigmal so viel Licht, als im feuchten Zustande. Trotzdem aber ist es uns bis jetzt nie gelungen, eine Mischung zu bereiten, die nicht durch den schwächsten Funken entzündlich war, obwohl in verschiedenen Versuchen das Trocknen im Dunkeln mehrere Wochen lang dauerte. Demnach ist es wahrscheinlich, dass wenn einmal die Gase durch einen Funken auf eine genügend hohe Temperatur gebracht worden sind, auch diese Vereinigung eine direkte ist. Diese Schlüsse auf das Verhalten

---

[1]) Phil. Trans. Roy. Soc. 1884, 634.

[2]) Die Worte „in einem Eudiometer“ sind mit Absicht hier eingesetzt, weil von Dixon und Smith (Manchester Literary and Philosophical Society Proceedings 1888, Vol. 2) gefunden wurde, dass in der „Explosionswelle“ eine beträchtliche Menge Knallgas unverbrannt blieb. In einem sehr engen Eudiometer findet dieses auch statt.

[3]) Wied. Ann. (2) **32**, 421, 1887.

von $(2H_2 + O_2)$ und $(H_2 + Cl_2)$ werden durch unsere neuere Untersuchung der Geschwindigkeit der Fortpflanzung der von Berthelot so genannten „Explosionswelle“ in Gasgemischen bestätigt. In beiden Fällen verhält sich der vorhandene Wasserdampf nur wie ein anderes unwirksames Gas und vermindert in geringem Grade die gefundene Geschwindigkeit, spielt aber nicht bei der Vereinigung, wie in dem Fall $(2CO + O_2)$, eine bedeutende Rolle. Nur die für $(H_2 + Cl_2)$ erhaltenen Resultate wurden in den Proceedings Manch. Lit. and Phil. Soc. 1890 publiziert. Eine sehr sorgfältige bisher nicht publizierte Wiederholung dieser Versuche, in welcher durch Gebrauch von einem zweimal so langen Explosionsrohre die Versuchsfehler wesentlich verkleinert wurden, gab im Mittel 1800 m pro Sekunde als Geschwindigkeit in der trockenen Mischung, in der bei 15° mit Wasser gesättigten aber nur 1760 m. Diese Zahlen sind wahrscheinlich richtig bis auf etwa 15 m. Für Kohlenoxyd und Sauerstoff fanden wir in der gut getrockneten Mischung $(2CO + O_2)$ 1264 m, dagegen in der bei 20° gesättigten 1703 m, d. i. eine Vermehrung von ungefähr 30 %.

Fünfte Reaktion: $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$.

Diese Reaktion stellt den Umsatz dar, auf welchem der bekannte Deaconsche Chlorfabrikationsprozess beruht. Um zu sehen, ob sie bei der Temperatur der Explosion stattfindet, wurde der folgende Versuch angestellt. Eine Mischung gleicher Volumina Wasserstoff und Sauerstoff wurde durch Diffusion in einem passenden Gefässe mit einem bekannten Volumen Salzsäure, die vollständig chlorfrei war, gemischt. Nach vollkommener Diffusion wurde die Mischung durch einen Funken explodiert, die Verbrennungsprodukte mittelst eines Luftstromes durch Jodkaliumlösung getrieben, und diese Lösung mit Hyposulfit titriert. Ungefähr 3 % des in der Salzsäure enthaltenen Chlors wurde durch die Titrierung in freiem Zustande gefunden. Dieses beweist, dass bei der Temperatur der Explosion heisser Sauerstoff der Salzsäure Wasserstoff entzieht.

Sechste Reaktion: $2H_2O + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$.

Eine starke mit einem mit Schwefelsäure gefüllten engen in Millimeter geteilten Manometer versehene Glaskugel wird mit destilliertem Wasser zu ungefähr einem Drittel gefüllt. Ein Strom reinen Chlors wird dann drei Stunden lang eingeleitet, während die Kugel bis 80° in einem Luftbad erhitzt wird, bei welcher Temperatur die Spannung des vorhandenen Wasserdampfes der des Chlors annähernd gleich ist. Der Apparat ist so konstruiert, dass keine Absorption von Chlor oder Salz-

säure auf der Oberfläche der Schwefelsäure stattfinden kann, da diese von dem sich in der Kugel befindenden Gase durch eine Säule Stickstoff abgetrennt ist. Nach Unterbrechung des Chlorstromes und Schliessen des Einlasshahns werden zwischen den beiden aus Platiniridium bestehenden Elektroden ziemlich lange, durch eine Leydener Flasche verstärkte Funken durch die Mischung geschickt. Nachdem vier Minuten lang die Funken durchgeschlagen, steigt die Schwefelsäure im Manometer um etwa 10 mm, was einer Druckverminderung von ungefähr 0·2 % entspricht. Diese Verminderung, die von der durch das Wasser bewirkten Absorption der gebildeten Salzsäure herrührt, ist der Zeit proportional, und wurde in Wirklichkeit bis zu 3 oder 4 % des Ganzen beobachtet. Chlor und Wasserdampf sind also fähig, bei einer hohen Temperatur miteinander zu reagieren und Salzsäure und Sauerstoff zu erzeugen.

Methode der Untersuchung.

Um Mischungen von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff herzustellen, zu explodieren und zu analysieren, versuchte ich zunächst dieselbe Methode anzuwenden, die in den vorher erwähnten Vorversuchen (Manch. Lit. and Phil. Soc. 1890, Vol. 3) beschrieben ist. Der in Figur 1 gezeichnete Apparat bestand aus zwei dickwandigen Glaskugeln von 180

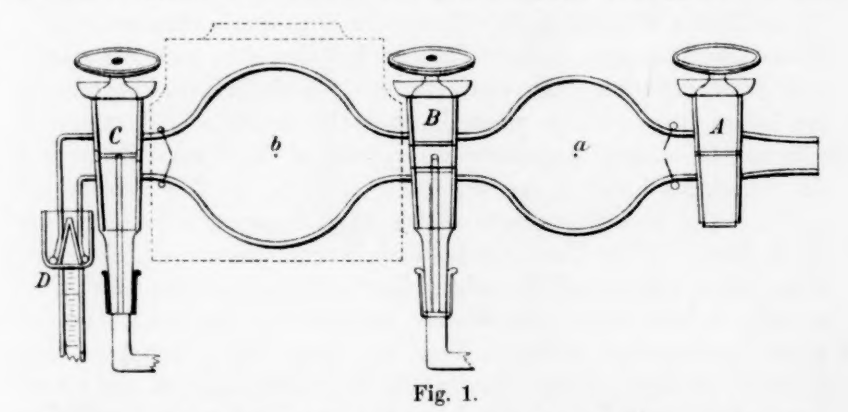


Fig. 1.

und 140 ccm Inhalt, von denen jede mit Entzündungsdrähten aus Platiniridium versehen war. Mittelst des Dreiweghahns *B*, dessen gerade Bohrung sehr weit war (10 mm), um schnelle Diffusion zu erlauben, konnten die beiden Kugeln miteinander in Verbindung gesetzt werden. Die kleinere Kugel (*a*) ist an der äusseren Seite durch den gewöhnlichen Hahn *A* geschlossen, die grössere *B* kann mittelst des Dreiweghahns *C* entweder

mit der äusseren Luft oder durch einen rechtwinklig abwärts gebogenen Ansatz mit dem Rohr *D* in Verbindung gesetzt werden. Dieses Rohr ist in Millimeter geteilt und so in jenen Ansatz eingeschliffen, dass es senkrecht steht, wenn die Axe beider Kugeln wagerecht liegt. Die eine Kugel wird bei quer gestelltem Hahn *B* mit der Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff und die andere mit Chlor gefüllt. Die Kugeln werden abgeschlossen, während in beiden gleiche Temperatur und Druck herrscht. Der Raum zwischen dem Hahn *C* und der Oberfläche der im Barometer enthaltenen Flüssigkeit (Schwefelsäure oder Quecksilber) bleibt während des ganzen Versuchs mit Luft oder einem anderen unwirksamen Gas gefüllt, um die Absorption des Chlors durch die Schwefelsäure zu verhindern. Die Kugeln bleiben zunächst im Dunkeln einige Stunden lang miteinander verbunden, worauf nach Ablesung des Drucks und der Temperatur die Gase erst in der einen, dann in der anderen durch Funken von einem Induktionsapparate zur Explosion gebracht werden. Die Verminderung des Druckes wird an dem nach Herstellung der Verbindung mit dem Manometer eintretenden Steigen des Quecksilbers in dem Manometerrohr gemessen.

Nachdem ich gefunden hatte, dass eine Verteilung des Wasserstoffs auf Sauerstoff und Chlor wirklich stattfindet, war das nächste, die Versuche unter solchen Umständen zu wiederholen, dass keine Verdichtung des gebildeten Wasserdampfes während der Explosion vorkommen konnte. Dieses scheinbar ganz einfache Problem bot aber sehr viele experimentelle Schwierigkeiten. Die zuerst versuchte Methode war, die grössere der beiden Kugeln (*b*) in einem Luftbad auf ungefähr 110° zu erwärmen und bei dieser Temperatur zu explodieren. Für diesen Zweck war ein viereckiges Luftbad, das die Kugel gänzlich umhüllte, konstruiert worden. Die zwei Hahnröhren ragten ungefähr 1 cm auf jeder Seite durch Löcher in der Wand des Luftbads heraus. Die Schwierigkeit war, diese beiden Röhren auf die richtige Temperatur zu bringen. Waren sie zu kalt, so verdichtete sich Wasser während der Explosion, und der ganze Versuch blieb wertlos. Wenn sie dagegen in Asbestpapier eingewickelt genügend erhitzt wurden, um die Verdichtung zu verhindern, war es ganz unmöglich, ein durch die Wirkung der Hitze auf die Hähne hervorgerufenes Undichtwerden derselben zu vermeiden, obschon die von F. Müller in Bonn bezogenen Hähne besonders gut gearbeitet waren und auch von Zeit zu Zeit nach Bedürfnis sorgfältig nachgeschliffen wurden. Alle möglichen Schmieren, auch Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid, wurden ohne Erfolg versucht. Diese Methode, die Gase durch Diffusion zu mischen, die auch, wie Analysen zeigten, den Nach-

teil hat, dass mindestens zwölf Stunden zur vollkommenen Diffusion erfordert werden, wurde daher ganz aufgegeben und eine andere gesucht.

Nach vielen fruchtlosen Versuchen, deren Beschreibung hier übergangen werden kann, wurde der folgende Apparat (Figur 2) zur Erreichung des Zieles geeignet gefunden, obwohl er den Nachteil einer etwas

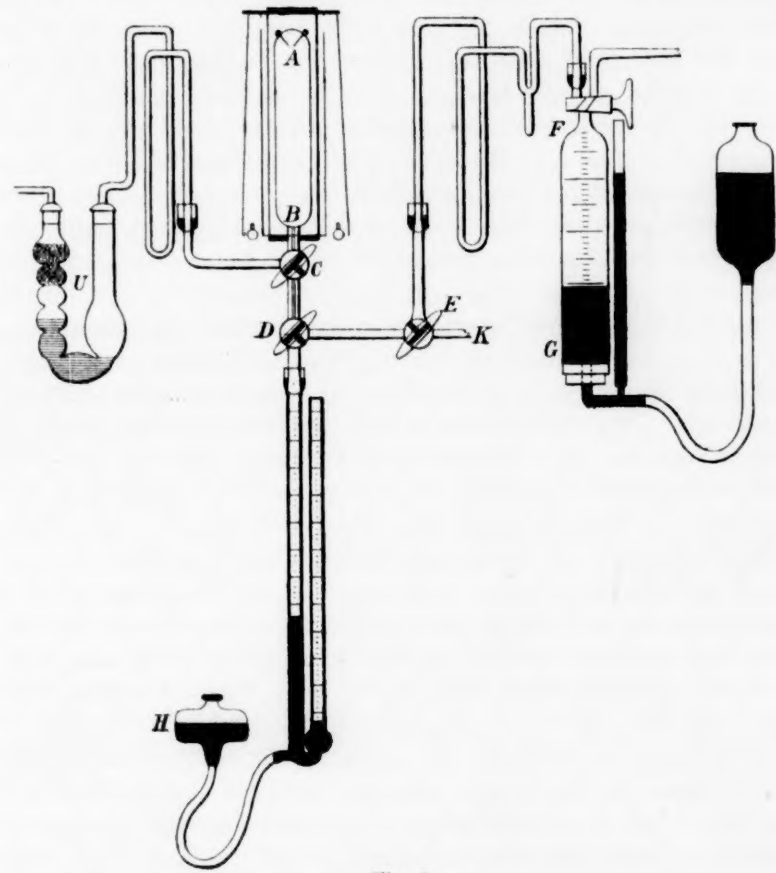


Fig. 2.

komplizierten Zusammensetzung besitzt. *AB* ist ein starkes, aus einem 25 mm weiten Glasrohr gemachtes Eudiometer, das auch mit Entzündungsdrähten aus Platin-Iridium versehen ist. Diese Legierung besitzt bekanntlich die Eigenschaft, viel weniger von Chlor angegriffen zu werden, als reines Platin. Das Eudiometer kann in einem senkrechten Luftbade nach dem von Lothar Meyer in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **16a,** 1087 und **22a,** 879 beschriebenen Prinzip

auf eine beliebige Temperatur erhitzt werden. Dieses Luftbad besteht aus drei konzentrischen Cylindern, zwischen welchen die Verbrennungsprodukte eines Ringbrenners auf- und abzirkulieren, bis sie endlich in der Mitte eine konstante Temperatur erreichen und durch den durchbohrten Deckel entweichen. Das von dem Eudiometer abwärts führende sehr enge Rohr tritt durch die untere Öffnung aus, welche von zwei halbkreisförmigen Thüren, die um Stifte beweglich sind, geschlossen wird. Da es sehr zu wünschen war, dass die Temperatur in allen Versuchen dieselbe sei, und da dieses unter gewöhnlichen Umständen nicht leicht zu erreichen ist, wurde zu diesem Zweck die folgende Vorrichtung benutzt. Das zum Heizen dienende Leuchtgas wird erst durch einen Moitessierschen Glycerin-Gasdruck-Regulator, der den Druck konstant erhält, getrieben, dann durch einen Hahn, dessen Griff mit einem auf einer in Grade geteilten Skala beweglichen Zeiger versehen ist, zum Ringbrenner. In einer Reihe von Vorversuchen werden nun ein für allemal die Temperaturen bestimmt und in einer Tafel zusammengestellt, die in dem Luftbade erreicht werden, wenn der Regulator mit gewissen Gewichten belastet ist, und der Hahn auf einen bestimmten Grad eingestellt wird. An das untere Ende des Eudiometers, welches in den meisten Versuchen eine Kapazität von 55—60 ccm hatte, ist der kapillare Dreiweghahn *C* geschmolzen. Ein Zweig von diesem Hahn lässt sich mit dem Rohr *U*, das mit einer gesättigten Jodkaliumlösung gefüllt wird, und der Luftpumpe durch geeignete Schliffe und Glasfedern in Verbindung setzen. Der andere ist mit einem zweiten Dreiweghahn *D* fest verbunden. Der vertikale Zweig von *D* lässt sich mittelst eines sorgfältig hergestellten Glasschliffs mit dem 800 mm langen U-förmig gebogenen Manometer, dessen beide Schenkel in mm geteilt sind, verbinden. Mit einem Seitenansatz und Gummischlauch wird die Verbindung zwischen diesem und einem mit Quecksilber gefüllten Gefäss *H* hergestellt. Da es notwendig war, in jedem Versuche den Druck des in das Eudiometer eingelassenen Gases beliebig zu justieren, wurde dieses Quecksilbergefäss sehr weit gewählt, damit das Niveau des Quecksilbers in demselben möglichst unverändert bleibe. Mit dieser Form des Manometers wird die lästige und ungenaue Höhenablesung an dem in dem Gefässe enthaltenen Quecksilber ganz vermieden und ebenso die Korrektur für Kapillarität, da die Menisci oben und unten in Röhren von gleichem Durchmesser gleich sind. Die Ablesungen wurden mit einem Fernrohr aus 1—2 m Entfernung gemacht. Der horizontal von dem Hahn *D* abgehende Zweig leitet zu einem dritten Hahn *E*, durch dessen oberen Ansatz die Sauerstoff-Wasserstoff-Mischung hereingebracht

wird, während das andere wagerecht abgehende Rohr K zum Ablassen des Chlors dient. An denselben Schliff, auf den das Manometer geschliffen ist, kann man auch den oberen Teil des in Fig. 3 gezeichneten Gefässes, das zu der Sammlung und Messung des Chlors diente, befestigen. Dies besteht aus einem U-förmig gebogenen Rohr MN, das bei N mittelst eines Gummistopfens und Quetschhahns geschlossen wird. Das Chlor wird durch den Hahn P eingeleitet und tritt durch Q aus. Zur Erleichterung der Höhenablesungen sind die zwei Schenkel in mm geteilt. Das U-förmig gebogene 200 mm lange Rohr U (Fig. 2), das mit sechs Kugeln versehen ist, enthält ungefähr 8 ccm gesättigter Jodkaliumlösung, und in der oberen etwas grösseren Kugel noch einige kleine Stückchen festes Jodkalium, die mit der Lösung befeuchtet werden. Das so eingerichtete Rohr wirkte vorzüglich, so dass kein Versuch durch Versagen desselben verloren ging, sondern stets alle und jede Spur des übrigbleibenden Chlors absorbiert wurde.

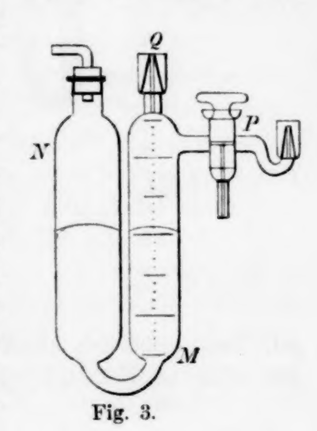


Fig. 3.

Zum Auspumpen der übrig bleibenden Gase diente in den ersten Versuchen eine Sprengelsche Luftpumpe, welche später durch eine rascher wirkende der Toeplerschen Art ersetzt wurde. Die vorläufige Auspumpung wurde in allen Fällen, wo es nicht nötig war, die ausgepumpten Gase zu sammeln, immer mit einer guten Wasserstrahlpumpe Baboscher Form bewirkt, mit welcher ein Druck von nur 25 mm leicht erreicht werden konnte.

Bereitung der Gase.

Die Wasserstoff-Sauerstoffmischung wurde durch Elektrolyse in dem in Fig. 4 gezeichneten Apparate bereitet und gesammelt. Die Drechselsche Waschflasche A mit eingeschliffenem Stopfen und gerade unter dem Hals endendem Zuleitungsrohr wird mit eingeschmolzenen Platinelektroden versehen, die mit den Klemmschrauben a und b durch Kupferdrähte in Verbindung gesetzt werden können. Dem längeren Glasrohre der ähnlichen aber umgekehrt gestellten Flasche B wird ein weites glockenförmiges Gefäss, das beinahe bis auf den Boden des Cylinders reicht, angeschmolzen. Durch den hohlen Stopfen dieser Flasche geht in ähnlicher Weise ein zweites Paar eingeschmolzener Elektroden, von denen eine in dem oberen Teil der Glocke und die andere ausser-

halb derselben sich befindet. Diese Elektroden sind mit den Klemmschrauben *b* und *c* in Verbindung. Das in der Glocke entwickelte Gas

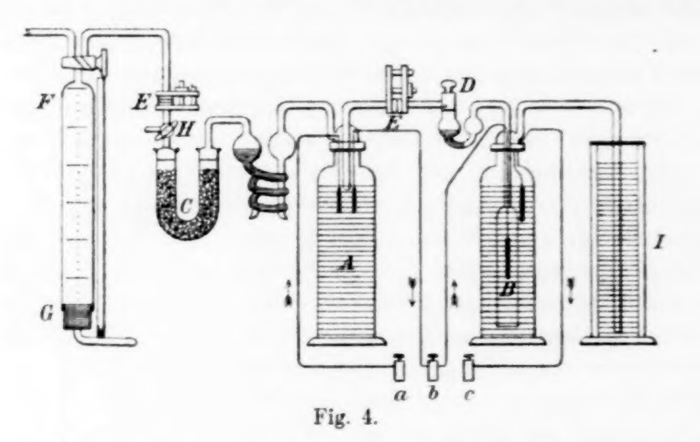


Fig. 4.

geht erst durch den kleinen Waschapparat *D* und wird dann in *A* mit dem hier entwickelten gemischt. Die Verbindung der verschiedenen Teile dieses und anderer Apparate ohne Gebrauch von Gummi geschieht sehr bequem durch die von Professor von Babo erfundenen und Herrn Professor Lothar Meyer freundlichst mitgeteilten, aber, soviel ich weiss, bis jetzt nicht beschriebenen Glasschliffe, die in Figur 5 und Figur 4 *EE* gezeichnet sind. Diese bestehen aus zwei kreisförmigen geschliffenen, in der Mitte mit einem Loch versehenen Glasplatten, die an zwei Glasröhren durch Verdicken und Auftreiben angeschmolzen werden.

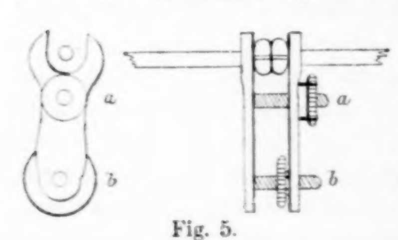


Fig. 5.

Die Platten werden mit Schweineschmalz oder einem festeren Fett geschmiert und mit der kleinen in Fig. 5 gezeichneten eisernen oder messingenen Klemme, die zwei Schrauben mit Muttern besitzt, dicht zusammengepresst. Der grosse Vorteil dieser Schliffe besteht in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit, da je zwei beliebige mit solcher Platte versehene Glasröhren gleich in Verbindung gesetzt werden können, während mit dem gewöhnlichen Schliff nur die zwei, die aufeinander geschliffen sind, sich verbinden lassen.

Der Trockenapparat besteht aus einer kleinen mit Schwefelsäure gefüllten Winklerschen Schlange und einem mit von vorher gekochter

Schwefelsäure benetzten Bimsteinstückchen gefüllten *U*-Rohr *C* (Fig. 4). Aus diesem wird das Gas durch einen Hahn *H* entweder in die Luft geleitet, oder in der mit Quecksilber gefüllten Pipette *FG* gesammelt. Auf der Quecksilberoberfläche befanden sich stets einige Stückchen geschmolzenen Kalis, die zur Befreiung des Gases von zufällig vorhandenen Spuren gespritzter Säure und weiterer Trocknung desselben dienten. An dem ganzen Apparate waren keine Gummiverbindungen, wo Diffusion der Gase hätte stattfinden können. Wo es irgend anging, wurden die verschiedenen Teile des Apparats vor der Lampe zusammengeschmolzen. Einmal mit der betreffenden Mischung gefüllt, brauchte der Apparat, wenn nicht im Gebrauch, nur von der äusseren Luft abgeschlossen zu werden, unter welchen Umständen die Mischung ganz unverändert bleibt. Durch Verbindung der Pole eines aus sieben kleinen Akkumulatoren der Fabrik Oerlikon bei Zürich bestehenden Batterie mit den Elektroden *a* und *b* (Fig. 3) konnte eine Mischung der Zusammensetzung $(2H_2 + O_2)$ hergestellt werden und durch Verbindung mit *a* und *c* eine Mischung $(4H_2 + O_2)$ oder durch Umkehrung des Stromes $(H_2 + O_2)$, von welchen die letztere zu diesen Versuchen am besten geeignet war. Das unverbrauchte Gas, in dem letzteren Falle Wasserstoff, entwich durch das Wasser in dem Cylinder *J*.

Chlorbereitung.

Das für diese Versuche notwendige, trockene und luft- und salzsäurefreie Chlor sollte der Bequemlichkeit wegen durch einen Prozess gewonnen werden, der in einer mässigen Zeit, also in höchstens zwei Stunden, das Gas in einem reinen und trockenen Zustand liefert. Viele Methoden mit ebensovielen Formen des Apparats wurden, um diesen Zweck zu erreichen, probiert, aber ohne Erfolg. Das aus Braunstein entwickelte Gas war, obwohl der Braunstein vorher mit Salzsäure gekocht wurde, äusserst schwer von Luft zu befreien.

Grosse Mengen der Materialien sind notwendig, um die Luft aus verhältnismässig kleinen Apparaten auszutreiben, und die ganze Methode ist unsicher und langwierig. Bunsens Methode der Bereitung aus doppeltchromsaurem Kalium und Salzsäure giebt das Chlor leichter luftfrei, aber in nur kleiner Menge mit viel beigemengter Salzsäure, die durch Auswaschung des Gases mit Wasser und Kupfervitriollösung entfernt werden muss. Endlich führte ein uns von Herrn Prof. Beilstein bei seinem Besuche in Tübingen gemachter Vorschlag zum Ziele und lieferte eine praktische und bequeme Methode, reines Chlor in ziemlich grossen Mengen zu bereiten. Er schlug den Gebrauch des von

Faraday entdeckten Chlorhydrates $Cl_2 . 10 H_2 O$ vor. Der nachstehend in (Fig. 6) gezeichnete Apparat bewährte sich sehr gut für dessen Bereitung und die Aufbewahrung von ungefähr 200 l Chlorgas in fester Form. Das Gefäss bestand aus einer starken Flasche von 3 l Inhalt, die beinahe bis zum Halse mit ausgekochtem destilliertem Wasser gefüllt wird. In den Hals ist ein Drechselscher Hohlstopfen eingeschliffen mit zwei Röhren, von denen die eine weit und glockenförmig ist und nach unten bis zum Boden der Flasche reicht. An diese, welche das Einlassrohr bildet, wird ein Schwanzhahn A geschmolzen, und an das Ausflussrohr ein zweiter Hahn B mit Doppelbohrung nach Greiner und Friedrichs. Ein Zweig des letzteren geht zu einem kleinen mit Wasser gefüllten Waschapparate C, der andere zu dem angeschmolzenen Trockenapparate, welcher aus einer kleinen mit Schwefelsäure gefüllten Winklerschen Schlange D und einem mit von vorher gekochter Schwefelsäure benetzten Bimsteinstückchen gefüllten U-Rohr E besteht. Wenn der Apparat nicht in Gebrauch ist, wird das Ende des U-Rohrs mit einem kleinen Korke geschlossen. Die Flasche wird auf 0° durch Umhüllung mit gestossenem Eis gekühlt. Eine niedrigere Temperatur darf nicht angewandt werden, weil sich sonst das Zuleitungsrohr sogleich mit dem Hydrat verstopft. Das Chlor wird in einem grossen Kolben aus der von Klason in den Berichten d. deutsch. chem. Gesellsch. 1890, Seite 336 empfohlenen Mischung entwickelt, welche aus 900 Gewichtsteilen Kochsalz, 400 Braunstein, 1200 Schwefelsäure und 600 Wasser besteht. Die Mischung besitzt den grossen Vorteil, dass sie das Chlor bei einer niedrigen Temperatur in einem sehr regelmässigen, mehrere Stunden lang dauernden Strome abgiebt. Das Gas geht zuerst durch einen guten Waschapparat, um es von Salzsäure zu befreien, dann durch eine lange Glasfeder, die biegsam genug ist, um das Schütteln der Flasche zu erlauben, und endlich durch den Schwanz von Hahn A zu einem mit alternierenden Schichten von Kalk und Kohle gefüllten Steintopf. Nachdem beinahe alle Luft ausgetrieben war, wurde der Hahn A um 90° gedreht, so dass das Chlor

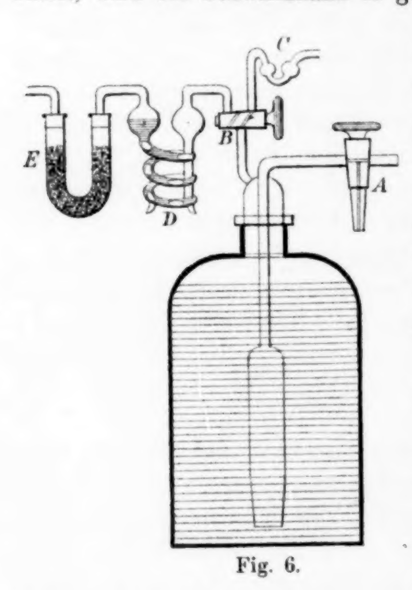


Fig. 6.

durch das Wasser strömte und schliesslich durch den kleinen Waschapparat *C* hinausging. Dieser zeigte, wieviel davon in dem Wasser absorbiert wurde. Das Chlorhydrat $Cl_2 . 10 H_2 O$ bildet sich erst als ein Schaum, der aus den Häutchen von schwimmenden Chlorblasen besteht. Wenn der Chlorstrom so eine halbe Stunde im Gang gewesen ist, entweicht gewöhnlich aus der Flasche nur sehr wenig Chlor mit Spuren von Luft, die in dem Gase noch vorhanden sind. In der ersten Zeit muss die Flasche jede zehn Minuten geschüttelt werden, um den Schaum zum Absitzen zu bringen. Eine Stunde später bildet sich das Hydrat im krystallinischen Zustand, und der Prozess braucht kaum noch einige Aufmerksamkeit. Bei einer unter 9° liegenden Temperatur kann das Hydrat in dieser Form bequem aufbewahrt werden. Um aus der Flasche einen sehr leicht regulierbaren Strom von reinem Chlor zu erhalten, ist es nur nötig, dieselbe in warmes Wasser zu stellen. Nach zehn Minuten enthält das in schwachem diffusem Tageslicht entwickelte Chlor weniger als 0·2% Verunreinigungen, die von Kalilauge nicht absorbiert werden.

Direkte Titrierung der Quantität des Chlors, das in einem aus diesem Apparate mit Gas gefüllten Gefässe von bekanntem Inhalt enthalten war, zeigte, dass keine Salzsäure vorhanden war. Für diesen Versuch ist es sehr wesentlich, dass das gebrauchte Gefäss — am besten in der Form eines Cylinders — von unten gefüllt werde und seinen Ausfluss oben habe. Wenn die Luft aus einem horizontal liegenden Rohr ausgetrieben wird, kriecht das schwere Chlor auf dem Boden und die letzten Spuren Luft, die oben darauf schwimmen, brauchen mehrere Stunden, bevor sie durch Diffusion mit dem Chlor gemischt und ausgetrieben sind. Um durch diesen Prozess Chlor in einem vollkommen reinen Zustande zu bekommen, muss man die Entwicklung aus dem Hydrate im dunkeln stattfinden lassen. Hier in Tübingen ist besonders im Sommer die Wirkung des Tageslichts eine ganz beträchtliche. Einmal wurden im hellen Sonnenscheine 20 ccm Sauerstoff in 12 Minuten aus einer mit Chlorwasser gefüllten Flasche[1]) entwickelt.

Die Kohlensäure wurde in einem Muenckeschen, in Dingl. Pol. Journal 1884, Seite 497 beschriebenen Apparate bereitet, der sie sehr rein giebt und die Entfernung der erschöpften Salzsäure ohne Luftzutritt erlaubt.

---

[1]) Vergl. a. L. Pebal und A. Popper. Liebigs Ann. **227**, 161 und **231**, 137 und 144.

Zur Bestimmung der in der Kohlensäure oder dem Chlor enthaltenen Verunreinigungen diente der in (Fig. 7) skizzierte Apparat. *AB* ist ein 40 ccm fassender Cylinder, dessen oberer Teil zwischen *A* und *C* verengt und mit einer aufgeklebten Papierskala versehen ist. Die Kapazität des zwischen den Hähnen liegenden Teils wird durch Auswägung mit Quecksilber kalibriert und die hinter *AC* aufgeklebte Papierskala so eingeteilt, dass sie Tausendstel des ganzen Volumens angiebt. Der Hahn *C* ist ein gewöhnlicher Dreiweghahn und *B* ein Vierweghahn, dessen Bohrung aus zwei im rechten Winkel zu einander stehenden Radien besteht. An eine seiner Röhren wird das mit Kalilauge zu füllende *U*-Rohr geschmolzen, während das andere mittelst eines Gummischlauchs mit einem mit Wasser gefüllten Gefässe *F* verbunden wird. Der Cylinder wird mit Wasser von *F* aus gefüllt und die Kalilauge durch Einblasen von Luft in das *U*-Rohr bis an den Hahn *B* gedrückt. Das zu analysierende Gas wird durch das horizontale Rohr *C* geleitet. Nach zwischen dem Cylinder und *F* hergestellter Verbindung wird *F* gesenkt und durch Öffnen des Hahns *C* der Cylinder mit Gas gefüllt und gleich wieder abgesperrt. *B* wird dann um 90° gedreht und durch Einblasen von Luft durch den an *U* befestigten Gummischlauch ein wenig Kalilauge in den Cylinder gedrückt, in welchem sie von selbst durch Absorption des Gases weiter steigt. Nach völliger Absorption wird *B* wieder zurückgedreht und das übrig bleibende Gas nach richtiger Stellung von *F* unter Atmosphärendruck gemessen. Die Kalilauge wird dann durch Öffnen von *C* in das *U*-Rohr zurückgetrieben, die Wände des Cylinders mit Wasser von *F* gewaschen, das man nachher durch *B* auslaufen lässt. Das Reservoir *F* wird wieder mit Wasser gefüllt, und der Apparat ist für eine zweite Bestimmung fertig. Bei diesem Apparate giebt es keine Ausscheidung der in den Absorptionsflüssigkeiten gelösten Luft, da der auf denselben lastende Druck während des ganzen Versuches kaum verändert wird.

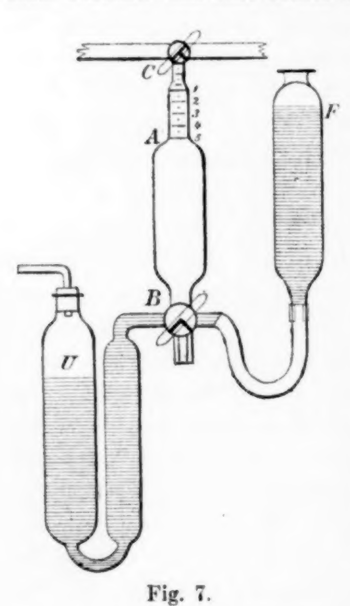


Fig. 7.

Messung des Sauerstoffs.

Die erste Versuchsreihe, die mit $(2H_2 + O_2)$-Mischung und variierenden Mengen Chlor ausgeführt wurde, und deren Ergebnisse nicht sonderlich befriedigend waren, zeigte wenigstens so viel, dass die Menge des verbrannten Sauerstoffs unter diesen Bedingungen eine sehr kleine war. Da der übrigbleibende Sauerstoff als eine Kontrolle der Chlorbestimmung immer gemessen wurde, musste diese Messung mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden, wenn sie überhaupt Wert haben sollte. Zu diesem Zweck wurde der Sauerstoff in dem in Fig. 8 gezeichneten Glasrohr *PQ* nach Abnahme des Stopfens *P* aufgefangen, in welchem ungefähr 5 ccm gesättigte Kalilauge über Quecksilber sich befanden. Durch Eingiessen von Quecksilber in das an *P* mit einem Gummistopfen befestigte Reservoir *A* konnte das Gas in das Eudiometer eines Lothar Meyerschen[1]) Gasanalysenapparates hinüber getrieben und in diesem unter stark vermindertem Druck gemessen werden. Wie in der Beschreibung dieses Apparates angegeben wird, erreicht der Messungsfehler ein Minimum, wenn Druck und Volumen der Gase durch eine ungefähr gleiche Anzahl von Teilstrichen gemessen werden.

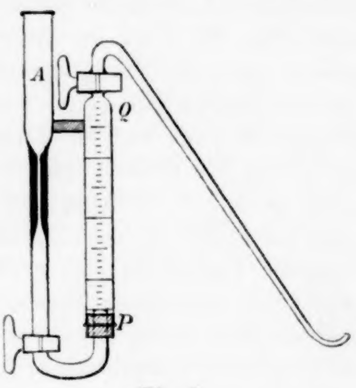


Fig. 8.

Messung des Chlors.

Das Chlor wurde in dem auf S. 681 *U* Fig. 2 beschriebenen Kugelrohre durch gesättigte Jodkaliumlösung absorbiert und mit $^1/_{50}$-normaler $Na_2S_2O_3$-Lösung nachher titriert. Die dazu gebrauchten Büretten sind durch den sehr bequemen kleinen Normalisierungsapparat von Prof. Ostwald kontrolliert und, wo notwendig, die so gefundene Korrektur angewandt worden.

Methode des Versuchs.

Nach sorgfältigem Trocknen des ganzen Apparates, mit Ausnahme der zu der Pumpe leitenden Röhren, wird der Versuch in der folgenden Weise ausgeführt. Zuerst wird die Verbindung zwischen der Pumpe, dem Eudiometer und Manometer bis zu dem auf der Knallgaspipette

[1]) Lothar Meyer und K. Seubert. Lieb. Ann. **226**, 87. 1884. Lond. Chem. Soc. Journal **45**, 581.

FG (Fig. 2) befindlichen Hahne hergestellt und diese Teile so gut wie möglich evakuiert.

Wegen des Wassers, das notwendig in dem Jodkaliumrohre vorhanden sein muss, bleibt in diesem Raume ein Druck von ungefähr 15 mm. Wenn jedoch die mit etwa fünf Atmosphären Druck arbeitende Wasserstrahlpumpe in sehr schnelle Thätigkeit gesetzt wurde, war es öfters möglich, eine ungefähr 5 mm unter die bei der betreffenden Temperatur herrschende Wasserdampfspannung sinkende Evakuierung zu erreichen. Während der Auspumpung wird die Elektrolyse in Gang gesetzt und die Knallgaspipette mit Gas gefüllt. Der Hahn *C* unter dem Eudiometer *AB* (Fig. 2) wird zunächst so gedreht, dass die Pumpe abgesperrt wird, und die Knallgasmischung ($H_2 + O_2$) in das Eudiometer bei Atmosphärendruck eingelassen; dieses Gas wird wieder ausgepumpt und die Füllung wiederholt. Nach einer dritten Evakuierung wird die Pumpe von dem Eudiometer abgeschlossen und reines ($H_2 + O_2$) von der Pipette bis zum gewünschten Druck eingelassen. Der Druck wird dann mit einem Fernrohr auf dem Manometer unten abgelesen und die Temperatur des Gases mit einem in $^1/_{10}$-Grad geteilten, neben dem Eudiometer angebrachten Thermometer gemessen. Die Hähne *C* und *D* werden geschlossen und das Manometer weggenommen. Der mit konzentrierter reiner Schwefelsäure gefüllte Chlorbehälter (Fig. 3) wird dann an *D* geklemmt; mittelst eines an *N* angesetzten Gummischlauchs, der mit einem Quetschhahn geschlossen werden kann, wird die in *M* enthaltene Säure bis zum Niveau des Hahns *P* hinaufgedrückt. Der Schliff an *P* und derjenige auf dem Chlortrockenapparat *E* (Fig. 6) werden durch ein biegsames federndes Glasrohr verbunden und ein Chlorstrom durch *P* und den Kanal *QDEK* zu dem vorher beschriebenen Analysator (Fig. 7) durchgetrieben. Sobald das Gas rein ist, wird *D* geschlossen und durch Verdrängung der Säure *M* mit Chlor gefüllt. Das kurze Kapillarrohr *CD*, das noch Knallgas enthält, wird jetzt durch Drehung von *C* mit der Pumpe in Verbindung gesetzt und evakuiert. Die Hähne *C* und *D* werden dann so gedreht, dass ein Teil des Chlors in *M*, in das halbluftleere Eudiometer, hinaufgesaugt wird, und bevor Diffusion des Wasserstoffs stattfinden könnte, wieder geschlossen und darauf die Höhe der Schwefelsäure in beiden Schenkeln abgelesen. Da das spezifische Gewicht der Schwefelsäure bekannt ist, kann die Differenz zwischen diesen Höhen auf mm-Quecksilber reduziert und dem Barometerstande zu- oder abgezählt werden, was den gesamten Druck des Gasgemisches im Eudiometer giebt. Nachdem dieses wieder abgesperrt ist, wird durch *KEDC* und die Pumpe ein Strom Kohlensäure, die der Analyse nach

weniger als 0·01 % Verunreinigungen enthält, geleitet, welche das Knallgas von etwa 15 mm Druck, das in diesem Raum geblieben war, austreibt. Während der Füllung mit Kohlensäure und Evakuierung der Röhren von *C* zu der Pumpe wird das Luftbad auf ungefähr 115° geheizt, und nachdem diese Temperatur einige Zeit konstant geblieben, die Mischung explodiert. Das Sauerstoffrohr wird jetzt über die Mündung des Abfallrohrs der Pumpe gesetzt und der Hahn *C* sehr langsam geöffnet. Das Chlor und die gebildete Salzsäure werden in dem *U*-Rohr absorbiert und eine Mischung des übrigbleibenden Sauerstoffs mit dem im Vakuum verbliebenen Reste der Kohlensäure gesammelt. Nach möglichst weiter Evakuierung wird Kohlensäure in das noch heisse Eudiometer bis ungefähr zum Druck einer halben Atmosphäre eingelassen und wieder ausgepumpt, um die Rückstände der anderen Gase, die von der ersten Auspumpung übrig geblieben sind, auszuspülen. Nach einmaliger Wiederholung dieses Verfahrens bleiben in dem Eudiometer, wie Versuche zeigten, keine messbaren Mengen von anderen Gasen als Kohlensäure zurück.

Das Jodkalium enthaltende *U*-Rohr wird nach Einlassen von Luft abgenommen, ausgespült und die Lösung mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Der Sauerstoff wird aus dem Sammelrohr in das Eudiometer des Gasanalysenapparats übergetrieben und nach einigen Stunden sein Volumen abgelesen. In vielen Fällen wurde eine vollständige Analyse des aufgesammelten Gases durch Explosion mit Wasserstoff gemacht. Dabei musste sich zeigen, ob eine Spur Wasserstoff bei der Explosion übrig blieb, was in keinem von allen Fällen, in denen eine Analyse gemacht wurde, der Fall war, mit Ausnahme von Versuch 18, in welchem eine Spur Wasserstoff gefunden wurde. Um den Druck, unter welchem die Mischung explodierte, variieren zu können, wurde eine Vorrichtung, mit welcher derselbe unter den Atmosphärendruck vermindert werden konnte, in folgender Weise benutzt. Eine grosse, mit eingeschliffenem Hohlstopfen versehene Flasche wurde durch einen Dreiweghahn mit einem Manometer und der Vakuumpumpe verbunden. Durch den Stöpsel gingen zwei Rohre, von denen eins bis auf den Boden der Flasche führte. Der Druck in der Flasche wurde während der Heizung des Luftbads zu etwas weniger als der in der Explosion erwünschten Höhe reduziert und, sobald die Temperatur des Luftbades konstant geworden, der Druck in dem Eudiometer mit dem in der Flasche durch Verbindung der beiden mit einem starken Gummischlauche ausgeglichen. Das aus dem Eudiometer entweichende Chlor kam mit dem Quecksilber im Manometer nicht in Berührung, da es in den unteren Teil der 10 l hal-

tenden Flasche blieb, aus welcher es, sobald der Druck abgelesen war, durch einen Luftstrom ausgetrieben wurde.

Resultate.

Die Resultate der sämtlichen Versuche sind in der folgenden Tabelle I dargestellt. In dem beigegebenen Diagramm (Fig. 9) sind als Abscissen die Quantitäten Chlor in der Mischung und als Ordinaten

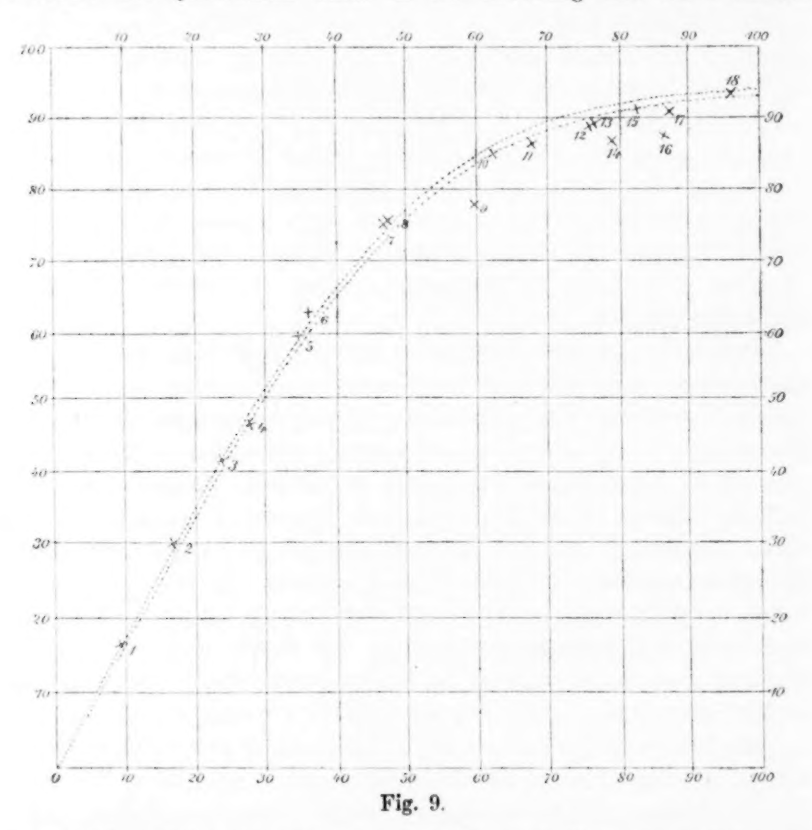


Fig. 9.

die gebildete Salzsäure eingetragen, beide nach Volumen und bezogen auf je 100 Volumen der Mischung ($H_2 + O_2$). Da nämlich die in das Explosionseudiometer gebrachten Mengen der einzelnen Gase natürlich sehr verschieden gross waren, wurden sie, um eine leichtere Übersicht zu erhalten, alle auf je 50 Vol. H_2 und 50 Vol. O_2 umgerechnet. Es hätte wohl auch das Verhältnis des Sauerstoffs zum Wasserstoff geändert werden können, aber die Möglichkeit einer solchen Änderung war in recht enge Grenzen eingeschlossen. Denn wäre der

Sauerstoff etwa auf die Hälfte vermindert worden, so würde die Menge des gebildeten Wasserdampfes so klein und die Fehler in der Bestimmung verhältnismässig so gross werden, dass man keine sicheren Schlüsse aus den Beobachtungen hätte ziehen können, während andrerseits, wäre die Menge des Sauerstoffs noch vergrössert worden, die Explosionsgrenzen der Mischung sehr bald erreicht worden wären. Es wurde daher das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff unverändert gelassen und die Quantitäten Chlor und Salzsäure auf $(H_2 + O_2) = 100$ berechnet. Es zeigt also das Diagramm die Vermehrung der gebildeten Salzsäure mit steigender Menge des angewandten Chlors.

Tabelle I.

Resultate der Versuche, berechnet auf $(H_2 + O_2) = 100$ Volumina.

Nummer in der Zeichnung	Druck in mm vor der Explosion	Q Chlor angewandt	q' HCl gebildet
1	523	9·08	17·37
2	518	16·36	30·63
3	505	23·56	42·59
4	1028	26·68	46·99
5	726	34·04	60·17
6	732	36·55	62·82
7	1023	47·94	75·39
8	1045	48·26	75·65
9	1050	59·74	78·29
10	1013	63·83	86·50
11	1050	68·08	85·67
12	725	76·56	88·57
13	1026	76·85	88·63
14	506	79·66	86·38
15	729	83·18	91·01
16	über 1000	86·56	88·10
17	1080	88·31	90·55
18	über 1000	95·83	92·49

Betrachtung der einzelnen Versuche.

Dixon hat gezeigt, dass in einem dem hier betrachteten ähnlichen Falle der Druck einen Einfluss auf das Teilungsverhältnis ausübt; dass jedoch über einen bestimmten Druck hinaus dieser Einfluss innerhalb der Versuchsfehlergrenzen fällt. Da eine genaue Untersuchung dieses Punktes viele besondere Versuche erfordern und an sich kein grosses Interesse besitzen würde, beschloss ich alle Versuche bei hohem Druck auszuführen und nur zu bestimmen, ob eine etwas grössere Veränderung des Drucks, wie sie in der Versuchsreihe möglicherweise vorkommen könnte, irgend eine Änderung in dem Verhältnis verursachte. Es wurde aber gefunden, dass mit Mischungen, die weniger als 70 Teile

Chlor auf $100(H_2 + O_2)$ enthielten, der in der Explosion erzeugte Druck so gross war, dass das Eudiometer wiederholt zertrümmert wurde. Infolgedessen wurden, nachdem die Versuche 7, 8, 9, 10, 11, 13, 16, 17, 18 bei einem durch die Heizung erzeugten ungefähr 1000 mm betragenden Druck angestellt worden, die Versuche 12 und 15 bei Atmosphärendruck ausgeführt. Diese beiden zeigten, dass innerhalb der Fehlergrenzen eine Änderung des Drucks von 1000 auf 720 in dem Verhältnis der Verbrennungsprodukte keine Änderung veranlasst. Versuche 5 und 6 sind dann ebenfalls bei Atmosphärendruck angestellt worden. Wenn man jetzt die Quantität des Chlors noch weiter verminderte, so musste man derselben Schwierigkeit mit dem Eudiometer wieder begegnen. Sollte aber die Reihe vollständig gemacht werden, so musste der Druck noch weiter reduziert werden. Es wurden daher wiederum vergleichende Versuche angestellt, um zu sehen, ob dies erlaubt sei, und nachdem dies in der That sich ergeben hatte, wurden die Versuche 1, 2, 3 und 14 bei einem Drucke von etwas über 500 mm ausgeführt. In Versuch 4, der der letzte war, wurde das Eudiometer bei 1000 mm Druck der Gefahr des Zerspringens ausgesetzt, hielt jedoch diesen Druck aus. Das Resultat zeigte, dass eine Verdoppelung des Drucks keinen merklichen Einfluss übte. Die Versuche konnten nach der anderen Richtung nicht weiter geführt werden, es liessen sich nicht mehr als 95 Volumina Chlor anwenden, da in Versuch 18 die Explosion schon sehr schwach war und eine Spur Wasserstoff unverbrannt übrig blieb.

Um zu sehen, ob das Guldberg-Waagesche Gesetz für diese Versuche gelte oder nicht, wurden die nach diesen erforderlichen Quantitäten Salzsäure für die von 10 zu 95 variierenden Chlormengen berechnet, und zwar in folgender Weise.

Sind die Quantitäten H_2 und O_2 je gleich P und die variierende Menge Chlor gleich Q und wird der Gleichgewichtszustand durch

$$pO_2 + p'H_2O + qCl_2 + q'HCl$$

dargestellt, dann haben wir nach der Guldberg-Waageschen Grundgleichung

$$\varkappa^2 = \frac{p}{p'} \times \frac{q'}{q} \qquad (1)$$

und ferner ist:

$$p + \tfrac{1}{2}p' = P \qquad (2)$$

$$p' + \tfrac{1}{2}q' = P \qquad (3)$$

$$q + \tfrac{1}{2}q' = Q. \qquad (4)$$

Durch Eliminierung von p, p' und q in Gleichung (1) erhalten wir

$$\varkappa^2 = \frac{(2P + q')\,q'}{(2Q - q')\,(2P - q')}.$$

Durch Auflösung dieser Gleichung nach q' ergiebt sich:

$$q' = \frac{P(1+\varkappa^2) + \varkappa^2 Q \pm \sqrt{[P(1+\varkappa^2) + \varkappa^2 Q]^2 + (1-\varkappa^2)\,4\varkappa^2 PQ}}{\varkappa^2 - 1}.$$

Das Mittel aus einigen der ersten Versuche gab $\varkappa^2 = 25$. Um nun zu sehen, wie die Versuche mit der Theorie übereinstimmten, wurde die ganze Kurve der Variation der Salzsäure mit dem Chlor für $\varkappa^2 = 25$ ausgerechnet. Durch Einsetzung dieses Wertes und auch $P = 50$ in die obige Gleichung und Vereinfachung wird

$$q' = \frac{1300 + 25\,Q \pm \sqrt{(1300 + 25\,Q)^2 - 12000\,Q}}{24}.$$

Werden hier für Q die Werte von 10 bis 100 eingesetzt, so lassen sich die zugehörigen Werte von q' berechnen. Der kleinere Wert für q', d. i. der mit negativer Wurzel, ist in diesem Fall der allein mögliche. Da die so erhaltene Kurve, die obere in dem Diagramm, ziemlich gut mit den Versuchen übereinstimmte, wurde der Wert für $\varkappa^2$ aus den einzelnen Beobachtungen berechnet. Die Resultate zeigt die folgende Tabelle II.

Tabelle II.

Nummer des Versuchs	$\varkappa^2$	Abweichung vom Mittel	(Abweichung)^2
1	28·8	+ 5·8	33·64
2	27·6	+ 4·6	21·16
3	23·3	+ 0·3	00·09
4	20·4	— 2·6	6·77
5	20·1	— 2.9	8·47
6	26·7	+ 3·7	13·69
7	26·2	+ 3·2	10·24
8	26·1	+ 3·1	9·61
9	15·6	— 7·4	54·76
10	29·0	+ 6·0	36·01
11	21·9	— 1·1	1·21
12	22·6	— 0·4	0·16
13	22·5	— 0·5	0·25
14	16·2	— 6·8	46·24
15	22·4	— 0·6	0·36
16	19·4	— 3·6	12·96
17	20·0	— 3·0	9·00
18	25·2	+ 2·2	4·84
	Summa = 414·0	8 Werte > 23·00	269·48 = S
	Mittel = 23·0	10 Werte < 23·00.	

Nach der bekannten Formel[1]) wurde auch der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Versuche und des Mittelwertes berechnet und der erstere zu 2·6, der letztere zu 0·6 gefunden.

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler des Mittels} = \pm 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{269{\cdot}48}{17 \times 18}} = \pm 0{\cdot}607$$

$$\text{Wahrscheinlicher Fehler einer Beobachtung} = \pm 0{\cdot}6745 \sqrt{\frac{269{\cdot}48}{17}} = \pm 2{\cdot}577$$

$$\varkappa^2 = 23{\cdot}00 \pm 0{\cdot}607 \quad \text{und} \quad \varkappa = 4{\cdot}79 \pm 0{\cdot}06.$$

Es wurden nun die verschiedenen Werte von q' auch für $\varkappa^2 = 23$ ausgerechnet und ebenfalls in einer Kurve, der unteren auf der Tafel, dargestellt. Es zeigte sich, dass diese Kurve von der anderen, für $\varkappa^2 = 25$, nur sehr wenig abweicht. Dies rührt daher, dass bei dem sehr grossen Werte von $\varkappa^2$ eine kleine Änderung desselben einen verhältnismässig geringen Einfluss auf den Wert von q' ausübt.

Es wurde auch noch versucht, die Beobachtungen mit der Theorie in einer anderen Weise zu vergleichen. Durch Differenzierung der Gleichung für $\varkappa^2$

$$\varkappa^2 = \frac{q'(2P + q')}{(2Q - q')(2P - q')}$$

und Einsetzen von

$$\frac{d\varkappa^2}{dQ} = 0$$

erhalten wir

$$\frac{dq'}{dq} = \frac{2}{\dfrac{2Q}{q'} + \dfrac{2Q - q'}{P\left[1 - \left(\dfrac{q'}{2P}\right)^2\right]}}.$$

Durch Substitution des Wertes von Q in diese Gleichung und des zugehörigen von q' für jeden Versuch erhalten wir eine Reihe von Werten für $\frac{dq'}{dQ}$, welche mit den aus den Versuchen berechneten übereinstimmen sollten. Zum Beispiel in Versuch (2), wo $q' = 30{,}63$, ergiebt sich $\frac{dq'}{dQ}$ (berechnet) 1·79.

In Versuch (2)

$$\frac{dq'}{dQ}(1 \rightarrow 2) = \frac{30{\cdot}63 - 17{\cdot}37}{16{\cdot}36 - 9{\cdot}08} = \frac{13{\cdot}26}{7{\cdot}28} = 1{\cdot}82$$

und

$$\frac{dq'}{dQ}(2 \rightarrow 3) = \frac{42{\cdot}59 - 30{\cdot}63}{23{\cdot}56 - 16{\cdot}36} = \frac{11{\cdot}96}{7{\cdot}20} = 1{\cdot}66.$$

[1]) Siehe Kohlrausch, Leitf. der prakt. Physik, oder Steward and Gee, Practical Physics. Vol 1.

Das Mittel aus diesen beiden 1·74 stimmt genügend gut mit dem berechneten Werte 1·79 überein. Die anderen durch diese Methode gefundenen Werte stimmen mit den berechneten ebenfalls ziemlich gut, wenn Q sehr klein oder sehr gross ist (mit Ausnahme von Versuch 18), das heisst, wenn q' sich dem Grenzwerte $2Q$ oder dem anderen $2P$ nähert; in der Mitte der Kurve jedoch ist die Übereinstimmung eine viel schlechtere.

Die Hauptschlüsse, die aus diesen Versuchen zu ziehen sind, sind die folgenden:

1. Wenn zu einer Mischung von Chlor und Sauerstoff Wasserstoff in zu der Verbrennung von beiden unzureichender Menge zugesetzt wird, findet eine Teilung des Wasserstoffs zwischen dem Sauerstoff und dem Chlor statt, und

2. Die Menge jedes der Verbrennungsprodukte ist eine solche, dass das Produkt aus der Zahl der Molekeln der Salzsäure und der des Sauerstoffs, dividiert durch das Produkt der Zahl der Molekeln des Wasserdampfes und der des Chlors eine Konstante giebt, die in diesen Versuchen = 23·00 ist, oder mit anderen Worten:

3. Das Guldberg-Waagesche Gesetz gilt für Mischungen von Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff.

Die Vorversuche zu vorliegender Arbeit wurden in dem chemischen Laboratorium des Owens' College auf Anregung des Herrn Professor H. B. Dixon begonnen, die Arbeit selbst aber grösstenteils in dem chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Lothar Meyer und Herrn Professor Dixon für die mir bei vorliegenden Untersuchungen freundlichst gewährte Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

Tübingen, im März 1892.

Zum Verhalten optisch aktiver Körper in Gemischen zweier Lösungsmittel.

Von

E. Rimbach.

Bekanntlich hängt die Höhe der spezifischen Drehung eines in einem optisch inaktiven Mittel gelösten aktiven Körpers ab von der Natur und Menge des vorhandenen Lösungsmittels, auch in denjenigen Fällen, wo dasselbe einen Einfluss im chemischen Sinne auf die drehende Substanz nicht ausübt; der Wert der durch steigende Mengen Lösungsmittel verursachten Drehungsänderung ist durch eine passend gewählte Formel ausdrückbar.

Es fragt sich nun, ob eine aus zwei Lösungsmitteln, deren Einzelwirkungen auf eine aktive Substanz feststehen, hergestellte Mischung in ihrer Gesamtwirkung auf dieselbe Substanz genau den vorhandenen Mengen der Einzelbestandteile entspricht, ob sich also die spezifische Drehung des in dieser Mischung gelösten aktiven Körpers aus den für die einzelnen Komponenten geltenden Zahlen von vornherein berechnen lässt, oder ob und in welchem Masse eine Beeinflussung der einzelnen Lösungsmittel untereinander und damit eine Abweichung der spezifischen Drehung von der zu erwartenden auftritt. — Einige diesen Gegenstand behandelnde Versuche liegen vor. Hesse fand beim Lösen von Narkotin in einer Alkohol-Chloroformmischung[1]) die spezifische Drehung der zu erwartenden ziemlich entsprechend, bei Lösungen von Cinchonidin in demselben Gemisch[2]) und von Chininchlorhydrat in Gemengen von Alkohol und Wasser[3]) hingegen erhielt er eine spezifische Drehung, die höher war, als die bei Anwendung je eines der Lösungsmittel auftretende und die bei einem gewissen Mengenverhältnisse der Mischungsbestandteile zu einem Maximum anstieg. Die gleiche Beobachtung eines Drehungsmaximums machte Oudemans beim Lösen von Cinchonidin- und Chinidinsalzen[4]) in Alkohol-Wassergemischen und von Cinchonin[5]) in solchen aus Alkohol und Chloroform. Alle diese Versuche sind jedoch

---

[1]) Liebigs Ann. **176**, 192. [2]) a. a. O. 219. [3]) a. a. O. 210.
[4]) Liebigs Ann. **182**, 49, 50. [5]) Liebigs Ann. **166**, 71.

mit aktiven Substanzen angestellt, die nur einer einzigen Körperklasse, den Alkaloiden, angehören, zugleich unter Verwendung von in den Verhältnissen dieser Körper begründeten, sehr geringen Konzentrationen ($c = 0{\cdot}7 - 2{\cdot}0$); eine Erweiterung des vorhandenen Materials durch Heranziehen drehender Körper anderer Art, die gleichzeitig auch höhere Konzentrationen zuliessen, erschien deshalb wünschenswert. In den nachstehend beschriebenen bezüglichen Versuchen dienten als aktive Substanzen Kampfer und Terpentinöl, als Lösungsmittel Essigäther und Benzol, beziehungsweise Alkohol und Eisessig.

Erleidet die in einem Gemisch je zweier dieser Mittel gelöste aktive Substanz in ihrem Drehungsvermögen keine Änderung durch eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen Flüssigkeiten, so muss die beobachtete spezifische Drehung entsprechen der nach der einfachen Mischungsregel zu berechnenden,

$$[\alpha] = [\alpha]_1 P_1 + [\alpha]_2 P_2, \qquad (1)$$

wo, charakterisiert durch die bezüglichen Indices, P bedeuten soll die in der Gewichtseinheit des Lösungsmittelgemisches enthaltene Menge der Komponenten, $[\alpha]$ die durch die letzteren in ihrer Einzelwirkung hervorgebrachte spezifische Rotation. Drückt man die Abhängigkeit der Drehung von jedem einzelnen der Lösungsmittel aus durch eine Funktion der allgemeinen Form

$$[\alpha] = a + bq + cq^2, \qquad (2)$$

wo a die Drehung der reinen Substanz, q die Menge des vorhandenen Lösungsmittels in Gewichtsprozenten, b und c mit der Natur des Lösungsmittels wechselnde Konstanten darstellen, so geht (1) über in

$$[\alpha] = a + (b_1 P_1 + b_2 P_2)q + (c_1 P_1 + c_2 P_2)q^2. \qquad (3)$$

Die letzte Gleichung setzt voraus die Identität der in den beiden nach (2) geformten Gleichungen vorkommenden Konstanten a; in Wirklichkeit werden die gefundenen Konstanten nur angenähert übereinstimmen und ihr Mittelwert in (3) einzuführen sein. Eine Abweichung nun der in einem Lösungsmittelgemische auftretenden Drehung von der nach (1) oder (3) zu berechnenden wird als Mass der gegenseitigen Beeinflussung der das Lösungsmittel zusammensetzenden Bestandteile gelten können.

Versuchsanordnung.

Die Bestimmung der Drehungswinkel erfolgte im Natriumlicht mittelst eines mit Lippichschem Polarisator versehenen Halbschattenapparats, dessen Messvorrichtung die Ablesung der Tausendstelgrade

zuliess. Die Ablesungen selbst wurden vorgenommen in zwei gegenüberliegenden Quadranten und zwar in jedem zehnmal; zwischen jeder Ablesung wurde der Nullpunkt festgestellt, so dass die den Drehungswinkel angebende Zahl das Resultat von 40 Ablesungen ist. Die Temperatur der Lösungen erhielt man während des Polarisierens durch eine Röhre mit Wasserbadmantel konstant auf 20°; die Dichte der Lösungen wurde bestimmt bei derselben Temperatur mittelst eines ungefähr 10 ccm fassenden Sprengelschen Pyknometers und bezogen auf Wasser von 4°. Alle hierzu, wie zur Feststellung des Prozentgehalts an Einzelbestandteilen nötigen Wägungen sind auf halbe Milligramme ausgeführt und auf luftleeren Raum reduziert. Die verwendeten in $^1/_{10}$- und $^1/_5$-Grad geteilten Thermometer waren nach dem Verfahren von Neumann-Thiesen durchkalibriert, beziehungsweise mit einem solchen Instrumente verglichen und lieferten die Temperatur mit einer Sicherheit von $\pm 0{\cdot}02$. — Die vorkommenden Interpolationsformeln sind, mit Ausnahme von Formel (6), die sich auf drei Lösungen stützt, berechnet unter Berücksichtigung aller bezüglichen Beobachtungen und Ausgleich derselben nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Fehlerrechnung.

Zur Beurteilung der später aufzuführenden Resultate erscheint es zweckmässig, den Einfluss der Beobachtungsfehler auf die Bestimmung der spezifischen Drehung innerhalb der Verhältnisse der untersuchten Lösungen festzustellen. — Bei den Ablesungen des Drehungswinkels war die grösste Abweichung einzelner Messungen vom Mittelwerte der Ablesungsreihe $\pm 0{\cdot}03$, der mittlere Fehler der einzelnen Messung $\pm 0{\cdot}023$, der des Resultats $\pm 0{\cdot}00724$. Man wird demnach den Beobachtungsfehler in der Bestimmung von $\alpha = \pm 0{\cdot}01$ setzen können; ebenso den Fehler in der Messung der Dicke der durchstrahlten Schicht C, auf $\pm 0{\cdot}001$ (in Dezimetern), den der Bestimmung des Prozentgehalts der Lösung an aktiver Substanz, p, anhaftenden auf $\pm 0{\cdot}01$, denjenigen der Bestimmung der Dichte D auf $\pm 0{\cdot}0005$. Differenziert man die zur Berechnung von $[\alpha]$ verwendete Formel

$$[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l.p.D}$$

nach α, l, p, D, so kommen, — wenn man zugleich der Rechnung zwei der untersuchten Fälle zu Grunde legt, die in Bezug auf Drehungswinkel, beziehungsweise Prozentgehalt an aktiver Substanz am weitesten

auseinander liegen, Lösung 37 und Lösung 15, — für die bezüglichen partiellen Differentialquotienten folgende Zahlenwerte:

		$\frac{\partial[\alpha]}{\partial\alpha}$	$\frac{\partial[\alpha]}{\partial l}$	$\frac{\partial[\alpha]}{\partial p}$	$\frac{\partial[\alpha]}{\partial D}$
Lösung	37	5·26	— 18·79	— 4·04	— 36·75
Lösung	15	0·794	— 26·01	— 0·775	— 55·52

und hieraus ergiebt sich, die einzelnen Beobachtungsfehler wie oben genommen, als totaler, der Bestimmung von $[\alpha]$ anhaftender Fehler

für	Lösung 37	Lösung 15
wahrscheinlicher Fehler	± 0·0714	± 0·0398
im Maximum	± 0·1302	± 0·0695

Innerhalb dieser Fehlergrenzen werden sich naturgemäss die in Bezug auf Höhe des Ablenkungswinkels und Prozentgehalt zwischen die beiden untersuchten extremsten Fälle fallenden Lösungen halten.

Versuchsreihen.

Kampfer in Essigäther.

(D^{20}_{4} des Essigäthers 0·8824.)

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung Kampfer p	Essigäther q	D^{20}_{4}	Ablenkung α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet nach (4)	Δ
1	51·294	48·706	0·9303	50·672	53·094	53·029	— 0·065
2	40·712	59·288	0·9230	39·529	52·597	52·576	— 0·021
3	32·735	67·265	0·9175	31·325	52·148	52·258	+ 0·110
4	20·602	79·398	0·9096	19·484	51·986	51·870	— 0·116
5	10·397	89·603	0·9027	9·684	51·590	51·636	+ 0·046

$$[\alpha] = 56{\cdot}543 - 0{\cdot}09065\, q + 0{\cdot}0004005\, q^2. \qquad (4)$$

Kampfer in Benzol.

(D^{20}_{4} des Benzols 0·8787.)

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung Kampfer p	Benzol q	D^{20}_{4}	Ablenkung α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet nach (5)	Δ
6	52·737	47·263	0·9216	46·587	47·926	47·862	— 0·064
7	36·598	63·402	0·9084	30·153	45·348	45·361	+ 0·013
8	22·138	77·862	0·8964	17·134	43·171	43.240	+ 0·069
9	21·486	78·514	0·8958	16 601	43·126	43·147	+ 0·021
10	14·903	85·097	0·8906	11·233	42·317	42·221	— 0·096
11	10·281	89·719	0·8866	7·569	41·519	41·584	+ 0·065

$$[\alpha] = 55{\cdot}99 - 0{\cdot}1847\, q + 0{\cdot}00026902\, q^2. \qquad (5)$$

Kampfer in Mischungen von Essigäther und Benzol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Nummer der Lösung	In 100 Gew.-Teilen Lösung		D^{20}_4	α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet aus (4) und (5) nach (1)	Δ (7 − 6)	$[\alpha]$ berechnet aus (4) und (5) nach (3)	Δ (9 − 6)
	Kampfer p	gemischtes Lösungsmittel q							
	I. Lösungsmittel: Essigäther 75·086%, Benzol 24·914%. ($D^{20}_4 = 0·8907$.)								
12	50·057	49·943	0·9266	48·020	51·764	51·626	— 0·138	51·487	— 0·277
13	35·020	64·980	0·9159	32·629	50·864	50·546	— 0·318	50·407	— 0·457
14	10·002	89·998	0·8979	8·914	49·627	49·106	— 0·521	48·967	— 0·660
	II. Lösungsmittel: Essigäther 50·503%, Benzol 49·497%. ($D^{20}_4 = 0·8861$.)								
15	67·067	32·933	0·9370	65·386	51·983	52·115	+ 0·132	52·156	+ 0·173[1]
16	53·794	46·206	0·9271	50·755	50·884	50.645	— 0·239	50·662	— 0·222
17	35·036	64·964	0·9117	31·524	49·345	48·771	— 0·574	48·768	— 0·577
18	20·303	79·697	0·9016	17·593	48·055	47·466	— 0·589	47·462	— 0·593
19	10·506	89·494	0·8942	8·891	47·320	46·677	— 0.643	46·673	— 0·647
	III. Lösungsmittel: Essigäther 25·686%, Benzol 74·314%. ($D^{20}_4 = 0·8824$.)								
20	59·482	40·158	0·9293	56·003	50·352	50·174	— 0·178	50·308	— 0·044
21	49·866	50·134	0·9212	45·148	49·143	48·844	— 0·299	48·982	— 0·161
22	34·823	65·177	0·9095	30·033	47·413	46·955	— 0·458	47·090	— 0·323
23	19·999	80·001	0·8979	16·482	45.893	45·227	— 0·666	45·362	— 0·531
24	10·315	89·685	0·8905	8·241	44·858	44·170	— 0·688	44·304	— 0·554

Terpentinöl in Alkohol.

(D^{20}_4 des Alkohols 0·7911.)

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung		D^{20}_4	α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet nach (6)	Δ
	Terpentinöl p	Alkohol q					
25	100·000	0·000	0·8648	60·221	34·809	34·851	+ 0·042
26	89·686	10·314	0·8550	53·511	34·892	—	—
27	67·323	32·677	0·8368	39·413	34·980	34·997	+ 0·017
28	50·993	49·007	0·8247	29·538	35·119	—	—
29	31·433	68·567	0·8108	18·025	35·363	35·370	+ 0·007
30	20·101	79·899	0·8033	11·555	35·784	35·626	— 0·158
31	10·112	89·888	0·7969	5·802	35·999	—	—

$$[\alpha] = 34{\cdot}851 - \frac{0{\cdot}3911\, q}{q - 120{\cdot}27} \qquad (6)$$

(berechnet aus Lös. 26, 28, 31.)

[1]) Lös. 15 fällt ausserhalb der Gültigkeitsgrenzen der Interpolationsformeln, daher der von den übrigen Lösungen abweichende Wert der Differenz.

Terpentinöl in Eisessig.

(D^{20}_{4} des Eisessigs 1·0476.)

Nummer der Lösung	p	q	D^{20}_{4}	α für $l=2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet nach (7)	Δ
25	100·000	0	0·8648	60·221	34·809	34·889	+ 0·080
32	62·352	37·648	0·9156	40·388	35·372	35·300	— 0·072
33	49·948	50·052	0·9368	33·389	35·678	35·641	— 0·037
34	28·988	70·012	0·9772	20·701	36·539	36·410	— 0·129
35	17·046	82·954	1·0034	12·649	36·976	37·051	+ 0·075
36	14·693	85·307	1·0092	10·974	37·004	37·180	+ 0·176
37	9·294	90·706	1·0226	7·144	37·584	37·490	— 0·094

$$[\alpha] = 34{\cdot}889 - 0{\cdot}0017465\, q + 0{\cdot}00033528\, q^2. \quad (7)$$

Terpentinöl in Mischungen von Alkohol und Eisessig.

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung: Terpentinöl p	In 100 Gew.-T. Lösung: Lösungsmitt. gemischt q	D^{20}_{4}	α für $l=2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet aus (6) und (7) nach (1)	Δ
	Essigsäure 84·805 %, Alkohol 15·195 %. ($D^{20}_{4} = 1{\cdot}0036$.)						
38	50·104	49·896	0·9199	32·734	35·510	35·564	+ 0·054
39	20·177	79·823	0·9653	14·331	36·789	36·714	— 0·075
	Essigsäure 69·884 %, Alkohol 30·116 %. ($D^{20}_{4} = 0{\cdot}9614$.)						
40	50·015	49·985	0·9032	31·981	35·397	35·486	+ 0·089
41	20·265	79·735	0·9349	13·880	36·631	36.500	— 0·131
	Essigsäure 49·923 %, Alkohol 50·077 %. ($D^{20}_{4} = 0{\cdot}9078$.)						
42	49·321	50·679	0·8804	30·633	35·273	35·399	+ 0·126
43	20·574	79·426	0·8949	13·417	36·436	36·237	— 0·199
	Essigsäure 30·568 %, Alkohol 69·432 %. ($D^{20}_{4} = 0{\cdot}8593$.)						
44	50·235	49·765	0·8580	30·397	35·262	35·281	+ 0·021
45	20·384	79·616	0·8578	12·642	36·149	36·002	— 0·147
	Essigsäure 15·142 %, Alkohol 84·858 %. ($D^{20}_{4} = 0{\cdot}8236$.)						
46	50·172	49·828	0·8407	29·657	35·155	35·197	+ 0·042
47	20·365	79·635	0·8298	12·158	35·972	35·808	— 0·164

Aus vorstehenden Versuchen mit Kampfer und Terpentinöl ergiebt sich, dass die Anwendung der Mischungsformel bei den benutzten Lösungsmitteln mit der Beobachtung ziemlich übereinstimmende Resultate liefert bei Kampfer in dem Falle, dass die geprüfte Lösung etwa 50% aktiver Substanz enthält; sinkt der Prozentgehalt an aktiver Substanz stetig, so bleibt auch die berechnete spezifische Drehung um stetig wachsende, wenn auch nicht sehr bedeutende Beträge hinter der beobachteten zurück.

Bei Terpentinöl tritt die gleiche Tendenz deutlich hervor, jedoch sind die Differenzen nicht so gross, als dass sie für gewöhnliche Zwecke oder bei minder genau angestellten Versuchen nicht als innerhalb der Versuchsfehler fallend angesehen werden könnten. — Das verschiedene Verhalten der beiden Substanzen dürfte in Beziehung stehen zu dem Unterschied der Gefälle, welchen die den Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel darstellenden Kurven aufweisen und der sich ausdrückt in den Differenzen der Konstanten *b*. Bei Terpentinöl ist der Gefälleunterschied zwischen den für Alkohol und Eisessig geltenden Kurven nur gering, bei Kampfer zwischen Essigäther und Benzol viel bedeutender. Naturgemäss tritt dieser Einfluss immer mehr zurück, je reicher die Lösung an aktiver Substanz wird; mit anderen Worten, je näher jede Einzelkurve dem Punkte kommt, in welchen, als in die durch die Konstante *a* dargestellte Drehung der reinen Substanz, beide Kurven zusammenlaufen. Man wird also zur Berechnung der durch Mischungen zweier Lösungsmittel hervorgebrachten spezifischen Drehung die Mischungsformel um so unbedenklicher verwenden können, je konzentrierter die Lösung ist; bei grösserer Verdünnung wird man auf im allgemeinen allerdings nicht allzu erhebliche Abweichungen von derselben gefasst sein müssen[1]).

In direktem Gegensatze zu diesen Ergebnissen stehen nun die eingangs dieser Arbeit aufgeführten Beobachtungen über die bei Alkaloiden in Gemischen zweier Lösungsmittel vorkommenden höheren, zu einem Maximum aufsteigenden Drehungen.

---

[1]) Die Rechnung nach der Mischungsformel berücksichtigt nicht die beim Mischen der Flüssigkeiten eintretende Kontraktion. Definiert man diese als die Veränderung, welche die Einheit der Summe der ursprünglichen Volumina beim Mischen erleidet, so beträgt dieselbe bei Flüssigk. I 0·01035, Flüssigk. II 0·006042 Flüssigk. III 0·003105 (S. 702). Der Einfluss dieses Umstandes auf die spezifische Drehung fällt in die Hundertstel derselben, genügt also nicht zur Erklärung der beobachteten Differenzen.

Betrachtet man das Auftreten eines Drehungsmaximums als Zeichen eines in der Flüssigkeit stattfindenden chemischen Vorgangs, wie es Thomson[1]) für Mischungen von Weinsäure mit Natronlauge und Přibram[2]) für solche von Weinsäure und Pyridin experimentell nachgewiesen haben, so würde man, wie schon Oudemans[3]) vermutungsweise aussprach, zur Annahme von losen Molekularverbindungen zwischen den Alkaloiden und ihren Lösungsmitteln, den verschiedenen Alkoholhydraten und vielleicht dem Chloroform, geführt werden; ob und inwieweit eine solche Annahme berechtigt ist, müssen natürlich fernere Untersuchungen lehren[4]).

Nachdem im vorigen nachgewiesen war, dass, zumal bei stärkeren Konzentrationen, Lösungsmittel im Gemisch ziemlich proportional ihrem Mischungsverhältnis wirken, wurden noch einige Versuche angeschlossen zur Orientierung darüber, ob eine der Lösung eines aktiven Körpers zugesetzte feste Substanz nach ihrem Übergang in den flüssigen Zustand unter Umständen sich verhält wie ein zweites Lösungsmittel. Man kennt in solchem Falle die Drehung des aktiven Körpers bei einer bestimmten Konzentration in der Flüssigkeit allein $[\alpha]_1$, ferner seine Drehung in dem Gemische von Flüssigkeit und festem inaktivem Körper $[\alpha]_3$, es berechnet sich also die hypothetische Drehung, die der Körper zeigen würde, wenn man imstande wäre, ihn in der reinen festen Substanz aufzulösen $[\alpha]_2$ nach (1)

$$[\alpha]_2 = \frac{[\alpha]_3 - [\alpha]_1 P_1}{P_2}. \tag{8}$$

Diese Zahl muss, falls der inaktive feste Körper lediglich sich verhält wie ein zweites Lösungsmittel, bei wechselnden Verhältnissen zwischen

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. (2) **34**, 81 und **35**, 145.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 9. 1889.

[3]) Oudemans, Lieb. Ann. **166**, 71.

[4]) Es möge hier daran erinnert werden, dass es vor nicht langer Zeit Herrn Schmidt gelang (Arch. d. Pharm. (3) **25**, 146. 1887), Verbindungen von je einem Molekül Berberin mit einem und zwei Molekülen Chloroform herzustellen, von denen besonders die erstere wohlkrystallisiert und bei 100° ganz beständig sich erwies. Auch Zeisel (Monatsh. f. Ch. **7**, 557) beschrieb eine analoge, krystallisierte, jedoch etwas weniger beständige Verbindung von einem Mol. Colchicin mit zwei Molekülen Chloroform. Es wäre möglich, dass die Fähigkeit, Chloroform zu addieren, eine allgemeinere, sich auch auf die Salze der Alkaloide erstreckende Eigenschaft dieser Körperklasse ist, wenn auch die entstehenden Verbindungen unter Umständen so locker und schwierig isolierbar sind, dass ihr Vorhandensein nur aus physikalischen Vorgängen, wie die oben besprochenen, erschlossen werden kann.

festem und flüssigem inaktivem Bestandteil wenigstens angenähert konstant bleiben; auszuschliessen sind natürlich solche Fälle, in denen die Entstehung von Molekularverbindungen zwischen aktivem und inaktivem festem Körper vorauszusetzen ist.

Es wurde zu den Versuchen gewählt wässerige Glukoselösung und der Einfluss untersucht, den verschiedene Mengen Chlormagnesium und Chlorcalcium auf die spezifische Drehung derselben hervorbringen. Die Drehung der verwendeten, möglichst reinen Dextrose stimmt, wie unten ersichtlich, mit den von Tollens und Soxhlet gegebenen Zahlen ziemlich überein; die Salze kamen in Lösungen zur Verwendung, deren Salzgehalt durch Analyse genau festgestellt war. Die Bestimmung des Drehungswinkels wurde etwas erschwert durch leichte, besonders bei stärkeren Konzentrationen sich einstellende Trübung der mit Salz versetzten Glykoselösung; immerhin dürfte auch bei diesen Versuchen der den Bestimmungen von $[\alpha]$ anhaftende wahrscheinliche Gesamtfehler $\pm 0{\cdot}15^0$ nicht übersteigen.

Dextrose in Wasser.

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung		D^{20}_4	α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]$ berechnet nach (9)	Δ
	Dextrose p	Wasser q					
48	30·022	69.978	1·1251	35·886	53·12	53·17	+ 0·05
49	20·139	79·861	1·0804	22·933	52·70	52·74	+ 0·04
50	17·606	82·394	1·0696	19·820	52·62	52·62	± 0·00
51	10·041	89·959	1·0380	10·907	52·32	52·29	— 0·03
52	5·078	94·922	1·0181	5·400	52·22	52·07	— 0·15

$$[\alpha]_{20\,D} = 56{\cdot}276 - 0{\cdot}04431\,p.$$

Dextrose in Chlormagnesiumlösung.

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung			D^{20}_4	α für $l = 2$	$[\alpha]_{20\,D}$	
	Dextrose	Wasser	$MgCl_2$				
			30 % Dextrose.				
53	30·005	53·008	16·987	1·2819	41·032	53·34	
54	29·984	61·661	8·355	1·2004	38·648	53·69	
			20 % Dextrose.				
55	20·065	60·527	19·408	1·2513	26·461	52·69	
56	20.064	70·388	9·548	1·1617	24·466	52·48	
			10 % Dextrose.				
57	10·038	68·124	10·038	1·2214	12·846	52·38	
58	10·026	79·232	10·742	1·1248	11·764	52·15	

Dextrose in Chlorcalciumlösung.

Nummer der Lösung	In 100 Gew.-T. Lösung			D^{20}_{4}	α für $l=2$	$[\alpha]_{20\,D}$	$[\alpha]_2$ berechnet nach (8) und (9)
	Dextrose	Wasser	$CaCl_2$				
				30 % Dextrose.			
59	30·031	56·017	13·952	1·2657	46·134	60·69	91·4
60	30·449	62·585	6·967	1·1958	40·466	55·57	77·5
				20 % Dextrose.			
61	19·916	64·115	15·969	1·2336	29·727	60·50	91·8
62	20·055	71·937	8·008	1·1554	25·736	55·53	80·9
				10 % Dextrose.			
63	9·923	72·115	17·962	1·2029	14·350	60·11	91·4
64	9·926	81·051	9·023	1·1174	12·159	54·81	77·1
				5 % Dextrose.			
65	5·188	75·909	18·903	1·1883	7·452	60·437	92·2
66	4·950	85·526	9·524	1·0998	5·978	54·904	76·4

Man erkennt aus diesen Versuchen, dass, während das Chlormagnesium auf die spezifische Drehung der Glykose auffallenderweise überhaupt nicht nennenswert einwirkt, andrerseits auch die in einer bedeutenden Steigerung der Drehung bestehende Wirkung des Chlorcalciums nicht lediglich als die einer einfachen Veränderung des Lösungsmittels aufgefasst werden darf. Die oben aufgeführten, nach Formel (8) berechneten $[\alpha]_2$, die Drehungen der Glykose in reinem Chlorcalcium, sind bei zwischen Wasser und Salz wechselnden Verhältnissen nicht konstant, wie sie es in diesem Falle sein müssten, wohl stimmen dieselben für wechselnden Zuckergehalt dann mit ziemlicher Annäherung überein, wenn Salz und Wasser im selben Verhältnis zu einander stehen bleiben. Dies ist der Fall bei den Lösungen 59, 61, 63, 65 und 60, 62, 64, 66. Die Salzlösungen jeder der beiden Gruppen sind untereinander gleich, sie enthalten bei den ersten vier Lösungen in hundert Gewichtsteilen 19·941, bei den letzten 10·017 Chlorcalcium. Man kann also sagen, dass die Grösse der Drehungsänderung, die Chlorcalcium in Dextroselösungen hervorruft, lediglich abhängt von dem Verhältnis des Salzes zu dem vorhandenen Wasser, also der Konzentration der Salzlösung; sie ist unabhängig von der Menge des vorhandenen aktiven Körpers, also der Konzentration der Zuckerlösung.

Zu ähnlichem Resultat, Unabhängigkeit der Salzwirkung vom Gehalt an aktiver Substanz, gelangte Farnsteiner[1]), als er mit Chlormagnesium versetzte Rohrzuckerlösungen untersuchte; es wird noch einer bedeutenden Erweiterung und Ausdehnung des Materials auch auf andere Zuckerarten bedürfen, um die Grenzen dieser anscheinend regelmässig auftretenden Erscheinung und womöglich die Gründe derselben festzustellen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3574. 1890.

Berlin, II. chem. Institut der Universität.

Zur Graphochemie des Glases.

Von

E. Nickel in Berlin.

(Mit 1 Textfigur.)

I. In den nachfolgenden Betrachtungen ist der Versuch gemacht das „graphische" Verfahren auf die Chemie des Glases anzuwenden. Die einfache Angabe und Zusammenstellung der Analysenergebnisse in Gewichtsprozenten ist durchaus nicht geeignet uns über die verwickelten Verhältnisse in der Zusammensetzung des Glases ein klares Bild zu geben. Gerade bei der Behandlung technischer Probleme verdient das graphische Verfahren eine besondere Beachtung. Das zeigen u. a. die Arbeiten von Vogt-Christiania[1]) über die Bedingungen der Mineralbildung bei den (Hochofen-)Schlacken. Das zeigen ferner die Arbeiten von Debus (Liebigs Annalen 213 u. 265) über die Theorie des Schiesspulvers. Auch sonst ist das graphische Verfahren für die Technologie schon wiederholt angewandt. So wird z. B. der quantitative Verlauf technischer Prozesse, etwa die Entphosphorung des Eisens, als Funktion der Zeit graphisch dargestellt. Um die hier angewandte Art der Behandlung des Gegenstandes kurz anzudeuten, ist in der Überschrift der Ausdruck: Graphochemie gebraucht.

II. Als Vertreter des Glases ist hier zunächst ein Kalknatronglas gewählt worden. Es ist ferner vorläufig abgesehen von den sekundären Bestandteilen *Al* und *Fe*. Es lässt sich dann die Zusammensetzung des Kalknatronglases unterordnen unter die allgemeinere, ein viel grösseres Gebiet umfassende Formel:

$$m Na_2O + n CaO + p SiO_2 \qquad (1)$$

Wie bekannt ist für die Auffassung dieses Ausdrucks, der nach Art der „dualistischen" Formeln geschrieben ist, im Sinne der Molekulartheorie bis jetzt keine sichere Grundlage gewonnen. Wir werden aber den Ausdruck der Bequemlichkeit halber als Doppel-Silikat ansprechen. Die

[1]) Vergl. das Referat in der österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenkunde 1886, Nr. 29 u. 30; die graphische Darstellung findet sich auf S. 464, sowie auch bei Ackermann in der Zeitschr. „Stahl und Eisen" 1886, 1, Nr. 6 auf Tafel 20.

Unkenntnis über die molekularen Verhältnisse des Glases bringt es mit sich, dass wir natürlich nicht die absoluten Werte von m, n und p in Betracht ziehen können, sondern nur ihre Verhältnisse, wobei wir dann auch einen der Werte als willkürliche Constante (etwa als Einheit) auffassen können.

$$m:n:p = \frac{m}{n} : 1 : \frac{p}{n}. \tag{2}$$

Diese Proportion ist von Weber[1]) 1879 und später bei seinen umfangreichen Untersuchungen über das Glas angewandt worden.

Mylius und Förster[2]) setzen dagegen mit Rücksicht auf die „Normalformel" des Glases den Wert $p = 6$

$$m:n:p = \frac{6m}{p} : \frac{6n}{p} : 6. \tag{3}$$

Von Kohlrausch[3]) ist ein anderes Verfahren angewandt. Derselbe drückt die Werte m, n und p nach Analogie der Gewichtsprozente prozentisch aus, indem er $m + n + p = 100$ setzt. Man kann aber auch, wie das bei den Schlacken geschieht, im Gegensatz zu dem angegebenen Verfahren, die Quantitätsfaktoren der Basen addieren und ihre Summe $(m + n)$ auf den Quantitätsfaktor p der Säure beziehen, im übrigen aber wie in der Weberschen Proportion (2) in der Form des Bruches $m:n$ die basischen Bestandteile unter sich vergleichen. Es entsteht die Frage: Welches Verfahren verdient den Vorzug?

III. Da für die graphische Darstellung in der Ebene die Zahl der Veränderlichen nur zwei betragen darf, so ist damit das von Kohlrausch angewandte Verfahren für uns ohne weiteres ausgeschlossen. Es ist deshalb im wesentlichen nur noch eine Entscheidung darüber zu treffen, welcher von den beiden Ausdrücken: $\frac{p}{n}$ und $\frac{p}{m+n}$ mehr Berechtigung hat. Ich habe mich davon überzeugt, dass der Quotient $\frac{p}{m+n}$ unbedingt den Vorzug verdient. Ich will hier nur anführen, dass ja doch die Kieselsäure nicht allein an den Kalk gebunden ist, sondern auch an das Natron. Wenn z. B. $\frac{m}{n} = 2$, so wird der Ausdruck $p:(m+n)$ zu $p:(2n+n)$ d. h. zu $p:3n$. Der Ausdruck $p:n$ giebt uns also gleichsam nur ein verzerrtes Bild von dem Sättigungsver-

[1]) Wied. Ann. (2), **6**, 431—450. Berichte der deutsch. chem. Ges. 1892, 70.
[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1891, 311.
[3]) Ber. der deutsch. chem. Ges. 1891, 3561.

hältnis zwischen den Basen und der Kieselsäure. Es wird das noch klarer, wenn man einen Vergleich zwischen den graphischen Darstellungen nach beiden Verfahren durchführt. Es würde hier jedoch dieser Gegenstand zu weit führen. Es erübrigt uns nur noch zu dem Verfahren von Mylius und Förster Stellung zu nehmen. Dasselbe schliesst sich dem Grundgedanken nach demjenigen von Weber an. An Stelle des Wertes $p:n$ tritt bei Mylius und Förster der Ausdruck $6\,n:p$ auf. Dieselben Gründe, welche gegen die Benutzung des Quotienten $p:n$ sprechen, lassen sich natürlich auch gegen den verwandten Ausdruck $6\,n:p$ geltend machen. Ebenso liegen die Verhältnisse für den anderen Ausdruck von Mylius und Förster, den Quotienten $6\,m:p$. Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass der Basalquotient $m:n$, welcher für die Beurteilung eines Glases von Wichtigkeit ist, in der Proportion von Mylius und Förster gar nicht vorhanden ist.

IV. Wir haben bisher nur von den reinen Kalknatronsilikaten gesprochen. Die Gläser enthalten jedoch oft mehr als drei Oxyde. Das Natron kann teilweise oder ganz vertreten sein durch Kali; der Kalk kann teilweise oder ganz ersetzt sein durch PbO, ferner durch BaO, MgO und dergl.

Wir können dann das allgemeine Symbol des Glases, von den „Verunreinigungen“ durch Fe und Al abgesehen, als Oxydpolynom in folgender Weise schreiben:

$$\begin{aligned} & m_1\,Na_2O + m_2\,K_2O \\ & + n_1\,CaO + n_2\,PbO + n_3\,MgO + \ldots\ldots \\ & + p\,SiO_2 \end{aligned} \qquad (4)$$

Statt des Bruches $\frac{m}{n}$ in dem einfachen Kalknatronglas müssen wir jetzt folgenden Ausdruck verwenden:

$$(m_1 + m_2):(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots.) \text{ o. symbolisch } \Sigma m : \Sigma n \qquad (5)$$

Ebenso bekommen wir statt des einfachen Bruches $p:m+n$ den längern Ausdruck:

$$p:(m_1 + m_2 + n_1 + n_2 + n_3 \ldots\ldots) \text{ o. symb. } p:\Sigma m + \Sigma n \qquad (6)$$

V. Da in besseren Glassorten der Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3 in der Regel nicht bedeutend ist, so wird bei der quantitativen Analyse die Scheidung der beiden Bestandteile nicht immer vorgenommen. Ja man verfährt so auch wohl, wenn der Gehalt an jenen Oxyden wie in manchen Sorten des gemeinen Flaschenglases schon bedeutender ist. Bei der Berechnung kann man jene Summe natürlich in verschiedener Weise in Ansatz bringen. Am einfachsten ist es wohl ohne Rücksicht

auf den im allgemeinen seltneren Fall, dass Fe_2O_3 überwiegt, jene Summe stets als Al_2O_3 in Anrechnung zu bringen. Ich habe aber bei den Angaben über die Gewichtsprozente von $(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ mehrfach eine Bemerkung darüber vermisst, wie jene Summe angerechnet worden ist.

Wenn man nun von den Gewichtsprozenten zu einer oxydpolynomischen Formel im Sinne von (4) übergeht, so wird mitunter der Gehalt an Al_2O_3 und Fe_2O_3, wenn er nicht gleich mehrere Prozente beträgt, als unwesentlich einfach nicht berücksichtigt. Wenn wir jedoch für die graphische Darstellung nach einem allgemein gültigen Verfahren streben, welches auch bei stark *Al*- und *Fe*-haltigem Glase, ja überhaupt ganz allgemein bei mehrbasigen Silikaten angewandt werden kann, so müssen wir anders vorgehen. Ob viel, ob wenig Al_2O_3 bezw. Fe_2O_3 sich bei der Zusammensetzung des Glases beteiligt, man muss es in gleichem Sinne in Anrechnung bringen können. Dabei ist nun zu berücksichtigen, dass ein Atomverband Al_2O_3 bezw. Fe_2O_3 nicht gleich berechtigt ist mit $1\,Na_2O$ bezw. $1\,CaO$. Es entspricht vielmehr, wenn wir für alle Basen eine gleiche Kieselungsstufe voraussetzen, nach der Sättigungskraft gegen die Kieselsäure $\frac{1}{3}Al_2O_3$ bezw. $\frac{1}{3}Fe_2O_3$ den angeführten Oxydeinheiten Na_2O und CaO. Die Einheiten der ersten Oxyde sind also dreifach wirksamer als die letzteren.

Am einfachsten ist es deshalb die verschiedenen Oxyde nach der Zahl ihrer Sauerstoffatome in Anrechnung zu bringen. Wir kommen so zu den als „Sauerstoffverhältnis" bezeichneten Werten der Silikate, welches für die ältere Namengebung derselben, nach der neben Sub- und Sesquisilikaten Singulo-, Bi-, Trisilikate und Quadrisilikate unterschieden werden, die Grundlage bildet. Manche Autoren gebrauchen diese Bezeichnungen jedoch in anderm Sinne nach dem Wert des unter (6) verzeichneten Ausdrucks. Da in letzterem Metalloxyde der allgemeinen Formel R_2O_3 nicht vorkommen, so ist derselbe leicht in das „Sauerstoffverhältnis" umzuwandeln. Da nämlich bei $p\,SiO_2$ der Sauerstoffgehalt $2p$ Atome beträgt, während in $1\,Na_2O$, $1\,CaO$ u. s. w. immer je 1 Atom Sauerstoff vorhanden ist, so ist in diesem Falle das Sauerstoffverhältnis einfach doppelt so gross als der Wert des Ausdrucks (6).

Weniger einfach gestalten sich die Beziehungen, sobald wir in das unter (4) verzeichnete Oxydpolynom noch Metalloxyde der Formel R_2O_3 (Al_2O_3, Fe_2O_3 und dergl.) einführen. Die eingehende Berücksichtigung dieser Verhältnisse liegt jedoch nicht im Plane dieser Abhandlung. Es handelte sich hier nur darum die Form der Darstellung gleich so zu wählen, dass die einheitliche Berücksichtigung der Oxyde Al_2O_3, Fe_2O_3 für später vorbereitet ist.

VI. Wie bei den Schlacken so fällt auch bei den Gläsern das Sauerstoffverhältnis nur in seltenen Fällen auf ganze Zahlen, so dass die oben erwähnte Nomenklatur der Silikate dem vorliegenden Bedürfnis bei weitem nicht genügt. Noch weniger ist dies bei der neueren Benennung der Fall, welche eigentlich nur Meta- und Orthosilikate kennt. Wenn wir daher z. B. von einem 5,6-Silikat sprechen, so ist darunter ein Silikat zu verstehen mit dem Sauerstoffverhältnis 5,6.

Gegen die ganze hier niedergelegte Behandlungsweise könnte noch der Einwand erhoben werden, dass sie nicht den modernen Anschauungen entspricht, wie sie in der Strukturtheorie zum Ausdruck gekommen sind, sondern dass sie sich noch in dem alten Kurs der dualistischen Auffassung bewegt. Wir können ja aber die für die Berechnung verwandten Quantitätsfaktoren m....., n..... und p..... eben so gut auf die Metalle bezw. das Silicium selbst wie auf ihre Oxyde beziehen und z. B. statt

$$m Na_2 O + n Ca O + p Si O_2$$

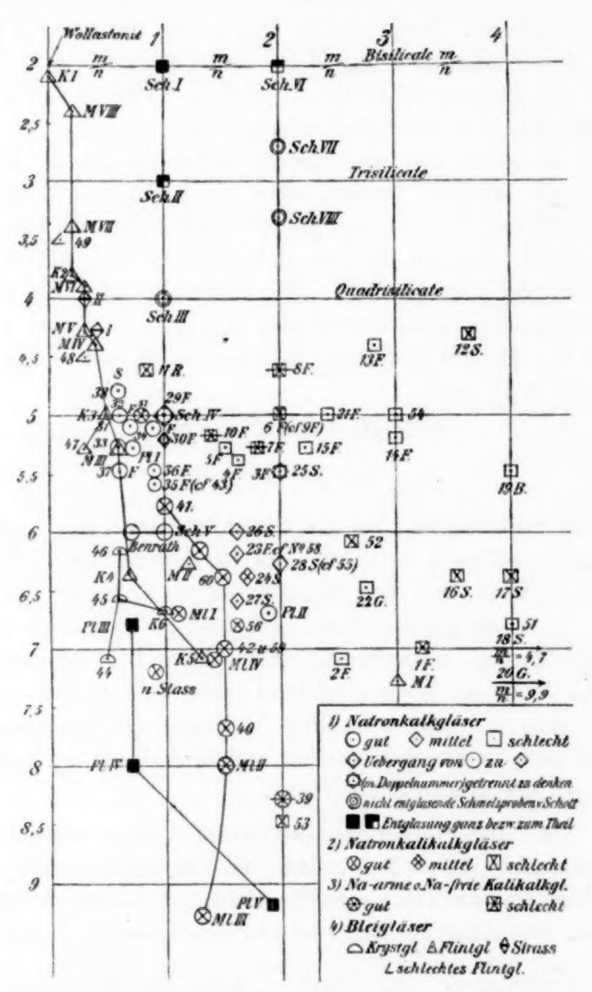
nunmehr schreiben

$$Na_{2m} Ca_n Si_p O_{(m+n+2p)}.$$

Bei den Silikaten ist also der Quantitätsfaktor des Sauerstoffs gar keine unabhängige Konstante. Es ist deshalb auch nicht zweckmässig jenen Wert mit den voneinander unabhängigen Faktoren m..., n..., p..., auf gleicher Stufe erscheinen zu lassen, wie das bei der zuletzt angeführten Schreibweise geschieht. Die oxydpolynomische Schreibweise leidet an jenem Übelstand nicht, und dadurch ist es wohl erklärlich, dass sie sich trotz der Änderung der theoretischen Anschauungen noch immer gehalten hat und in der That auch empfehlenswerter ist als die neuere Schreibweise.

VII. Nach den vorhergehenden Erörterungen ergiebt sich die Graphochemie des Glases von selbst. Die beigefügte Tafel stellt uns einen Teil von dem positiven Felde eines rechtwinkligen Coordinatensystems dar. Die Analysen der verschiedenen Glassorten sind in folgender Weise eingetragen. Der Bruch $\frac{m}{n}$ bezw. der erweiterte unter (5) verzeichnete Ausdruck gilt als Abscisse, das Sauerstoffverhältnis als Ordinate. Durch diese beiden Werte ist die Lage eines Punktes im graphischen Felde völlig bestimmt. Die verschiedenen Glassorten stellen sich uns so dar als ein Punktsystem. Die zusammengehörigen Punkte sind durch gleichartige Zeichen (Quadrate, Kreise, Dreiecke u. s. w.) kenntlich gemacht und teilweise der besseren Übersicht wegen durch

Linien verbunden. Zur weiteren Kennzeichnung sind je nach der Glassorte und dem Autor der Analyse Buchstaben und Nummern hinzugeschrieben.



F = Fensterglas, *S* = Spiegelglas, *R* = Röhre, *B* = Becher.

VIII. Das Analysenmaterial über das Glas ist sehr umfangreich. Es kann hier nicht unsere Aufgabe sein, die Hunderte von bekannt gewordenen Glasanalysen zusammenzustellen und jede derselben für die Zwecke unserer graphischen Darstellung umzurechnen. Zum Überblick über das verwandte Analysenmaterial diene folgende Aufstellung:

1. 49 Analysen von Weber aus dem Jahre 1879 a. a. O. (In der Tafel mit den arabischen Ziffern 1—49.)
2. 10 Analysen von Weber und Sauer aus d. J. 1882 a. a. O. (In der Tafel mit den arabischen Ziffern 51—60.)
3. 10 Analysen nach Angaben von Kohlrausch (1891, a. a. O.). (In der Tafel mit *K* 1 bis *K* 10.)
4. 4 Analysen von Mylius und Förster (1891, a. a. O.). (In der Tafel als *Ml I* bis *Ml IV*.)
5. 5 Analysen von Pelouze (1867, Dinglers polyt. Journ. Bd. 184, S. 310). (In der Tafel unter *Pl I*—*Pl V*; nach steigendem SiO_2-gehalt geordnet wie in Wagner-Fischers Technologie.)
6. 8 Analysen von bleihaltigen Gläsern (*M I* bis *M VIII*) nach Angaben von Merz in Dinglers polyt. J. Bd. 188, S. 483.

Ausserdem sind noch einige andere Analysen, sowie acht synthetische Versuche von Schott aus dem Jahre 1875 (Jahresbericht der chemischen Technologie für 1875 S. 665; Dinglers polyt. J. Bd. 216, S. 346) verwertet worden.

Die aus den Analysenergebnissen berechneten Werte für die Koordinaten sind durchgehends auf Zehntel abgerundet Ich erfülle hier gleich an dieser Stelle die angenehme Pflicht Herrn Dr. Hey für die liebenswürdige Bereitwilligkeit zu danken, mit welcher derselbe die Kontrolle eines grossen Teils der Umrechnungen übernahm.

IX. Ein Blick auf die graphische Tafel zeigt sofort, dass von einer „Normalformel“ des Glases nicht die Rede sein kann, selbst wenn wir von den bleihaltigen Gläsern (Krystallglas, Flint und Strass) zunächst ganz absehen. Als Normalformel hat man auf Grund der Angaben von Benrath die Formel $R_2^I O\, Ca O\, 6\, Si O_2$ bezeichnet. Der letztere Autor war bei seinen Studien über das bleifreie Glas [1]) nämlich zu der Ansicht gekommen, dass die Zusammensetzung eines guten Glases in den Grenzen

$$R_2^I O R^{II} O\, 6\, Si O_2 \text{ bezw. } 5\, R_2^I O\, 7\, R^{II} O 36\, Si O_2$$

schwanke. Es sind das zwei 6·0-Silikate mit den Basalquotienten $m:n = 1$ bezw. $= 5:7 = 0{\cdot}7$. (Vergl. die Tafel.) Diese Ansicht ist dann auch noch auf die nicht optisch beanspruchten bleihaltigen Gläser ausgedehnt

[1]) Benraths Dissertation: Die Normalzusammensetzung bleifreien Glases. Aachen 1868. Im Auszuge Dinglers polytechn. Journ. **202**, 422—433. Vergl. auch Benrath, Glasfabrikation. Braunschweig 1875.

worden (Graham-Ottos Chemie, 5. Aufl. II, 4, 187. 1889). Die Tafel zeigt jedoch, dass die Benrathschen Grenzen der Wirklichkeit nicht entsprechen. Schon Benrath erkannte, dass in der Praxis für gute Kalknatrongläser (Fenstergläser) der Kieselsäuregehalt um einige Prozente niedriger ist, als es sich aus seinen Formeln ergiebt. Auf diesen Umstand hat Schott[1]) bei seinen Arbeiten über die Konstitution des Glases ganz besonders aufmerksam gemacht. (Schott wurde übrigens dadurch veranlasst von jenen Formeln ganz abzusehen und für die Angaben über die Zusammensetzung des Glases ausschliesslich die Gewichtsprozente zu empfehlen.) Auch aus den Weberschen Analysen bewährter Kalknatrongläser, die bis auf Nr. 38 zur Gruppe des Fensterglases gehören, geht jene Thatsache hervor. Die Benrathsche Formel setzt für dieselben einen Kieselsäuregehalt von 75·3—75·5 % voraus, gestattet hier also nur Schwankungen von 0·2 %. Der Kieselsäuregehalt der entsprechenden Weberschen Gläser Nr. 32—38 liegt aber in den Grenzen 70·58—73·35 %. Das Maximum der Abweichung gegen die Benrathschen Werte beträgt also etwa fünf Einheiten. Dementsprechend finden wir auf der graphischen Tafel, dass das Punktgebiet guter Kalknatrongläser, welches in der Tafel durch die vier mit Nr. 33, 34, 35 und 37 bezeichneten Punkte fixiert ist, keineswegs durch die Benrathschen Grenzen bestimmt ist. Es liegt vielmehr etwas oberhalb derselben und hat annähernd eine rhomboidische Form. Im folgenden ist es deshalb kurz als rhomboidisches Feld bezeichnet. In letzteres fällt auch das Webersche Glas Nr. 31, welches hier eine besondere Erörterung erfordert. Es steht auf der Grenze zwischen den Gläsern von guter und mittlerer Beschaffenheit; denn es zeigt — dem Dunst der Salzsäure ausgesetzt — einen allerdings sehr geringen Beschlag, bleibt aber beim Erhitzen unverändert. Diese eine Glassorte ist deshalb in Abweichung von Webers Auffassung in die Tafel noch als gutes Glas eingetragen. Eine haarscharfe Begrenzung des Gebiets der guten Gläser ist überhaupt eigentlich nicht zu erwarten. Man kann diesen Verhältnissen dadurch Rechnung tragen, dass man das graphische Feld der guten Kalknatrongläser farbig markiert und die Stärke der Farbe an den Übergangsstellen sich allmählich abtönen lässt. Zur weiteren Erläuterung kann das Verhalten der Weberschen Glassorten Nr. 29 und 30 dienen. Dieselben liegen dem graphischen Felde der guten Kalknatrongläser noch sehr nahe, und in der That liegen auch die Eigenschaften der beiden Gläser denen der guten Gläser ziemlich nahe.

[1]) Dinglers polyt. Journ. **216**, 346—354.

Das Glas Nr. 29 ist nur deshalb als weniger gut bezeichnet, weil es an der Luft schwach anläuft und unter dem Einfluss von Salzsäuredämpfen beschlägt. Auch das Glas Nr. 30 zeigt an der Luft eine Neigung zu beschlagen, wenn auch nur in sehr geringem Umfange. Die Einwirkung von Salzsäure lässt jedoch jene Eigenschaft schärfer hervortreten. Sonst zeigte das Glas beim Erhitzen keine Veränderung. Der eben besprochene Übergang in der Güte des Glases lässt sich auch noch an zwei anderen Stellen verfolgen.

Weber glaubt wahrgenommen zu haben, dass das Glas Nr. 37 bezw. Nr. 38 bei Einwirkung von Salzsäuredunst etwas mehr behaucht erscheint als die Proben Nr. 34—36, wenngleich bei allen diesen Sorten der Beschlag nur äusserst gering war. Das Glas Nr. 38 ist übrigens, wie erwähnt, im Unterschied zu den bisher erwähnten Nummern des rhomboidischen Feldes kein Fensterglas, sondern ein Spiegelglas. In das graphische Feld der guten Kalknatrongläser gehört auch die unter *Pl I* verzeichnete, von Pelouze analysierte Glassorte aus der Spiegelglasfabrik von St. Gobain. Jenes Glas ist ein 5·3-Silikat mit dem Basalquotienten 0·7. Das zweite Glas gleichen Ursprungs *Pl II* entfernt sich jedoch aus dem Gebiet der guten Kalknatrongläser schon ziemlich bedeutend. In seiner Nähe befindet sich das von Weber analysierte Spiegelglas Nr. 27, welches derselbe in die Gläser mittlerer Beschaffenheit einreiht. Pelouze selbst hat über die Güte des Glases kein Prüfungsverfahren durchgeführt. Die Weberschen Untersuchungen machen es mir jedoch wahrscheinlich, dass das Glas II nur ein Glas mittlerer Güte gewesen ist.

Wie bei den guten Kalknatrongläsern, so ist auch bei den Gläsern mittlerer Beschaffenheit ein allmählicher Übergang in den Eigenschaften je nach der Zusammensetzung zu erwarten. So nimmt nach Weber von der eben besprochenen Glassorte Nr. 27 an die Güte des Spiegelglases nach Nr. 25 zu allmählich ab. Die letzteren Spiegelglassorten zeigen natürlich im Vergleich zu den beiden Spiegelglassorten des rhomboidischen Feldes einen höheren Kieselsäuregehalt und einen niedrigeren Kalkgehalt. Die Zusammensetzung der beiden letzteren stimmt dagegen annähernd überein mit der mittleren Zusammensetzung, welche im Graham-Otto (II, 4, 243) für Spiegelgläser angegeben ist.

	Graham-Otto	Glas Nr. 38	Pelouze I
SiO_2 %	70—73	70·58	73·05
Na_2O %	12—15	11·77	11·79
CaO %	12—14	16·07	15·16

X. Die Kalknatronsilikate, von denen bisher in ihrer Bedeutung für die Fensterglas- und Spiegelglasfabrikation die Rede war, sind auch noch nach einer anderen Richtung hin besonders untersucht, nämlich in Bezug auf die Entglasung. Man hat die Ursache für diese Erscheinung in den verschiedensten Umständen gesucht. Einen Überschuss von jedem der Bestandteile, welche sich an der Zusammensetzung des Glases beteiligen, hat man der Reihe nach für die Entglasung verantwortlich gemacht. Um diese Erscheinung völlig klarzustellen, wird man die Hilfsmittel der krystallographisch-mikroskopischen Forschung in noch ausgiebigerer Weise heranziehen müssen als bisher.

So viel ist jedenfalls sicher, dass die Entglasung auf der Ausscheidung von Krystallen im Glase beruht. Auch das „Rauhwerden" der Oberfläche ist durch einen Krystallisationsvorgang bedingt. Die dabei auftretenden Krystalle sind nach Schott entweder hexagonal oder rhombisch. Die hexagonalen Krystalle hält Schott für Al_2O_3, die rhombischen für Kalksilikat. Die rhombische Krystallform desselben schliesst die Formel $CaSiO_3$ für dasselbe aus, weil das Calciummetasilikat ja nur im monoklinen System als Wollastonit und nach Vogt auch noch im hexagonalen Zustand bekannt ist.

In Bezug auf die eigentliche Entglasung glaubt Schott, dass dieselbe unter gleichen äusseren Umständen wesentlich abhängt von dem Verhältnis des Kalksilikats zu dem Alkalisilikat, welches durch den Wert $m:n$ mitbestimmt ist. Zur Bestätigung seiner Anschauungen hat Schott eine Reihe von synthetischen Versuchen ausgeführt, bei denen Sand, Kreide und Natriumkarbonat derart gemischt waren, dass $SiO_2:CaO:Na_2O$ in einfachen Zahlenverhältnissen zu einander standen. Der beim Glühen eintretende Alkaliverlust wurde bei der Berechnung der Zusammensetzung nicht berücksichtigt. Die Versuche zeigen, dass bei Zunahme von SiO_2 und Abnahme von CaO nicht entglasende Schmelzen von glasartiger Beschaffenheit sich ergeben. Ob übrigens die erhaltenen Proben die sonst von einem Glase verlangten Eigenschaften in Bezug auf Widerstandsfähigkeit gegen äussere Einflüsse besessen haben, wurde nicht festgestellt. Schott schliesst aus seinen Versuchen, dass die Kieselsäure nicht die Ursache der Entglasung sein kann, sondern dass dieselbe wesentlich von dem Kalksilikat abhängt. Wenn wir jedoch die älteren Versuche von Pelouze hinzuziehen, der mit sehr kieselsäurereichen Schmelzen gearbeitet hat (vergl. *Pl III* bis *Pl V* in der Tafel), so sehen wir, dass es in Bezug auf die Ent-

glasung bei konstantem $m:n$ für die Kieselsäure eine untere und eine obere Grenze giebt.

XI. Wir wenden uns jetzt zu den Kalkgläsern, welche neben Natron auch noch Kali enthalten. Dieselben sind für die Praxis des Laboratoriums von allergrösster Bedeutung. Ein gutes Laboratoriumglas (ein Glaskolben, eine Flasche und dergl.) darf nichts oder nur unmerkliche Teile an die chemischen Agentien abgeben. Infolgedessen wird natürlich das Prüfungsverfahren für Laboratoriumgläser weitergehen müssen als für die Fenstergläser. Die Prüfung richtet sich besonders auf die Alkaliabgabe des Glases. Auch bei der jetzt in Rede stehenden Glasgattung sehen wir je nach der Zusammensetzung ein allmähliches Ansteigen in der Güte des Glases. So erwies sich z. B. von den drei Glaskolben, deren Analysen nach Weber unter 58, 59 und 60 in die Tafel eingetragen sind, der Kolben Nr. 60 als bester, während unter den beiden anderen Nr. 58 wiederum weniger gut war als Nr. 59.

Die genaue Erkennung des Gebiets guter Laboratoriumgläser in dem graphischen Felde (vergl. auch *Ml I* bis *Ml IV* und Glas nach Stass) wird dadurch erschwert, dass das Verhältnis von Kali zu Natron in denselben natürlich veränderungsfähig ist. Es lassen sich in dieser Glasgattung nur solche Glassorten im engeren Sinne vergleichen, bei denen das Verhältnis von Kali zu Natron gleich gross oder annähernd gleich gross ist wie bei den erwähnten Nr. 58—60.

Zur Ergänzung der in der Tafel nicht direkt bezeichneten Glassorten dieser Gruppe sei hier noch erwähnt, dass das Glas Nr. 39, welches von einem Kronleuchter stammte, sich als natronfrei erwies. Auch die vier folgenden Nummern waren für Bearbeitung durch Schleifen bestimmt. Nr. 39 und 40 waren böhmischen Ursprungs, Nr. 41 und 42 Hohlgläser von bewährter Qualität. Nr. 43 diente optischen Zwecken (Herstellung von Linsen und dergl.). Es war zwar etwas hart für das Schleifen, zeigte dafür aber auch grosse Haltbarkeit.

XII. Wir wenden uns zum Schluss zu den bleihaltigen Gläsern. Ihre Zusammensetzung kann in viel weiteren Grenzen variieren, als das bei den anderen Glasgattungen der Fall ist. Es hat dies darin seinen Grund, dass die Bleisilikate ebensowenig wie die Alkalisilikate eine Neigung zum Krystallisieren[1]) zeigen, und dass infolgedessen eine Entglasung nicht eintreten kann. Das „schwerste Flintglas von Jena“

---

[1]) Das hexagonale Barysilit $Pb_3Si_2O_7$, dessen Sauerstoffverhältnis übrigens sehr niedrig liegt, bildet eine Ausnahme.

zeigt fast die Zusammensetzung $PbSiO_3 \sim CaSiO_3$, welches, wie erwähnt, im monoklinen Zustande als Wollastonit bekannt ist. Jenes Bleiglas ist unter K 1 in die Tafel eingetragen. Am weitesten von demselben entfernt sich das Merzsche Flintglas Nr. I. Dasselbe ist ein 7·3-Silikat mit dem Basalquotienten 3.

Nach der gewöhnlich vorgetragenen Lehrmeinung (vergl. Graham-Otto, II, **4**, 183) hat man bei den bleihaltigen Gläsern drei Stufen zu unterscheiden: 1. die bleiärmeren „Krystallgläser", 2. die bleireicheren „Flintgläser" und 3. die bleireichsten Glassorten, den Strass. Diese Lehrmeinung steht jedoch mit einer erweiterten Erfahrung nicht in Übereinstimmung. Die Tafel weist mehrere Fälle von Flintgläsern auf, die bleireicher sind als Strass. Andererseits stimmt das Kalibleiglas, welches Merz in seiner Flintglasreihe unter Nr. 4 aufführt, fast genau in seiner Zusammensetzung mit dem Strass Nr. I der Tafel, dessen Analyse von Heeren gegeben ist.

	SiO_2 %	K_2O %	PbO %
Strass I	41·2	8·4	50·4
Flint IV	41·7	8·8	49·5

Auch bei einem Vergleich der eingetragenen Flintglas- und Krystallglassorten zeigt sich, dass die oben angeführte Ansicht nicht zutrifft. So zeigt z. B. das als Flintglas bezeichnete, schon erwähnte Kalibleisilikat MI nur 16% PbO, während die unter 45 und 46 eingetragenen, von Weber analysierten, als Krystallglas bezeichneten Kalibleisilikate etwa 35% PbO enthalten.

Hinsichtlich der Güte der Bleigläser fehlt es an einer einheitlich durchgeführten grösseren Versuchsreihe. Weber, dem wir eine grosse Zahl von Glasuntersuchungen verdanken, hat leider wenig Bleigläser untersucht. Von diesen erwiesen sich zwei Flintgläser als nicht geeignet, nämlich Nr. 48 und in noch höherem Grade Nr. 49. Merz macht über die Güte seiner acht Bleiglassorten keine Angaben. Kohlrausch dagegen wandte für die Untersuchung der Güte ein physikalisches Verfahren an. Die Analysen der von ihm untersuchten 30 Glassorten stammen zum Teil aus der physikalisch-technischen Reichsanstalt, zum Teil aus der Jenaer Glaswerkstätte von Dr. Schott und Genossen. Da die erwähnten Analysen nicht vollständig, sondern nach Auswahl für die Eintragung verwertet sind, so ist es notwendig die berücksichtigten Glassorten hier näher zu kennzeichnen. Kohlrausch setzt, wie erwähnt, $m + n + p = 100$.

	Kali	Alkali	$R^{II}O$	SiO_2
1. Schwerstes Flintglas von Jena	—	—	49	51
2. Sehr schweres Flint	4·7	4·7	30	65
3. Gewöhnliches Flint	8·1	8·9	20	71
4. Englisches leichtes Flint . . .	7·4	9·3	14·4	76
5. Extra leichtes Flint	6·6	12·3	9·6	78
6. Bleikrystallglas	11	11·4	11·6	77

Mit den vorgetragenen Auseinandersetzungen sind die verwickelten Beziehungen der verschiedenen Glassorten keineswegs erschöpft. Es wird noch mancher analytischer, aber auch vor allem noch mancher synthetischer Arbeit bedürfen, um überall Klarheit hinein zu bringen. Immerhin glaube ich, dass die bisherigen Erörterungen vollständig ausgereicht haben um die Brauchbarkeit der graphochemischen Methode auch hier zur Geltung zu bringen, und dass durch die neue Art der Berechnung der Analysen manche Beziehungen in ein klareres Licht gesetzt sind.

Über die geometrische Darstellung der Isothermflächen von Gemengen von mehr als zwei Stoffen.

Von

Ad. Blümcke.

(Mit 2 Textfiguren.)

Früher[1]) habe ich gezeigt, dass die Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen von Gemengen von zwei Stoffen sich auf Gemenge von mehr als zwei Stoffen anwenden lassen; doch war es mir damals noch nicht gelungen, die geometrische Darstellung auch auf diesen Fall auszudehnen. Im folgenden will ich das nachholen, und zwar für Gemenge von drei Stoffen. Ich leitete damals die Formeln ab

$$1)\quad \begin{vmatrix} x & v & 1 \\ x_1 & v_1^0 & 1 \\ x_2 & v_2^0 & 1 \end{vmatrix} = 0 \qquad\qquad 2)\quad \begin{vmatrix} y & v & 1 \\ y_1 & v_1^0 & 1 \\ y_2 & v_2^0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

wo x den Anteil des ersten, y den Anteil des zweiten Stoffs im Gemenge bedeutet; x_1 und y_1 sind die Anteile der Stoffe eines unter dem Druck p^0 bei dem Volumen v_1^0 flüssigwerdenden Gemenges; x_2 und y_2 die Anteile derselben in einem Gemenge, welches unter dem gleichen Druck p^0 bei dem Volumen v_2^0 eben vollständig verflüssigt ist. Dabei ist der einfachste Fall vorausgesetzt, dass sich die drei Stoffe in allen Verhältnissen beliebig mischen lassen, und dass ein Festwerden nicht stattfindet; ein Fall, wie er z. B. für Alkohol, schweflige Säure und Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur vorliegt.

Da die Summe der drei Stoffe immer gleich eins sein soll, so folgen noch die Gleichungen

$$3)\quad \begin{cases} 1 - x - y = z \\ 1 - x_1 - y_1 = z_1 \\ 1 - x_2 - y_2 = z_2 \end{cases}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. **6**, (5), 407. 1890.

wo z, z_1, z_2 jedesmal in den vorhin erwähnten Fällen die Anteile des dritten Stoffs im Gemenge bedeuten.

Die Determinante 1) lässt sich umformen in

$$1\text{a)} \quad \begin{vmatrix} (1-x\ )\ v & 1 \\ (1-y_1)\ v_1^0 & 1 \\ (1-z_2)\ v_2^0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

denken wir uns sie und die Determinante 2) nach der ersten Vertikalreihe aufgelöst und subtrahieren wir den zweiten entstehenden Ausdruck vom ersten, so folgt leicht:

$$4) \quad \begin{vmatrix} (1-x\ -y\ )\ v & 1 \\ (1-x_1-y_1)\ v_1^0 & 1 \\ (1-x_2-y_2)\ v_2^0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

oder mit Rücksicht auf die Gleichungen 3)

$$4\text{a)} \quad \begin{vmatrix} z & v & 1 \\ z_1 & v_1^0 & 1 \\ z_2 & v_2^0 & 1 \end{vmatrix} = 0$$

Wir erhalten also für jeden der Anteile der drei Stoffe im Gemenge ganz ähnliche Ausdrücke.

Nehmen wir nun ein rechtwinkeliges dreiaxiges Koordinatensystem zu Hilfe, dessen eine Axe den Drucken, dessen zweite den Volumen und dessen dritte dem Anteile Z des dritten Stoffs im Gemenge entspricht, so wird, wenn $x=0$ und $y=0$ sind, in der Ebene $z=1$ nur die Isotherme des dritten Stoffs zum Vorschein kommen (siehe Fig. 1). Betrachten wir nun x und y als zwei Parameter, welche der Bedingung $x+y+z=1$ zu genügen haben, so dass also für $z=0$, $x+y=1$ sein muss, so erhalten wir in der Ebene $z=0$ unseres Koordinatensystems alle empirischen und theoretischen Isothermen der Gemenge der beiden ersten Stoffe. Ist $x=0$ und $z=0$, so erhalten wir die Isotherme des zweiten Stoffs, ist $y=0$ und $z=0$, diejenige des ersten Stoffs in der Ebene $z=0$. In der Figur sind alle labilen Teile der theoretischen Isothermen weggelassen. Die Punkte beginnender und vollendeter Verflüssigung für die Gemenge der beiden ersten Stoffe liegen alle in der Ebene $z=0$ auf zwei Kurvenstücken hcf und idg, welche in dieser Ebene die homogenen Teile von den inhomogenen trennen. Man kann das System dieser Isothermen leicht erhalten, wenn man in der früher[1]) gezeichneten Isothermfläche für die Gemenge zweier Stoffe die Isothermen aller Gemenge auf die PV-Ebene projiziert; die Erzeugenden

[1]) Diese Zeitschr. **6**, (2), 158. 1890.

des früher erhaltenen Konoïds werden dabei lauter Geraden uw parallel zur Volumenaxe. Der erste Stoff habe den kleinsten, der dritte den grössten Verflüssigungsdruck.

Da nun für $p = p^0$ aus der Formel 4a) folgt, dass die Beziehung zwischen z und v linear ist, so sind wieder die Schnitte der Ebenen

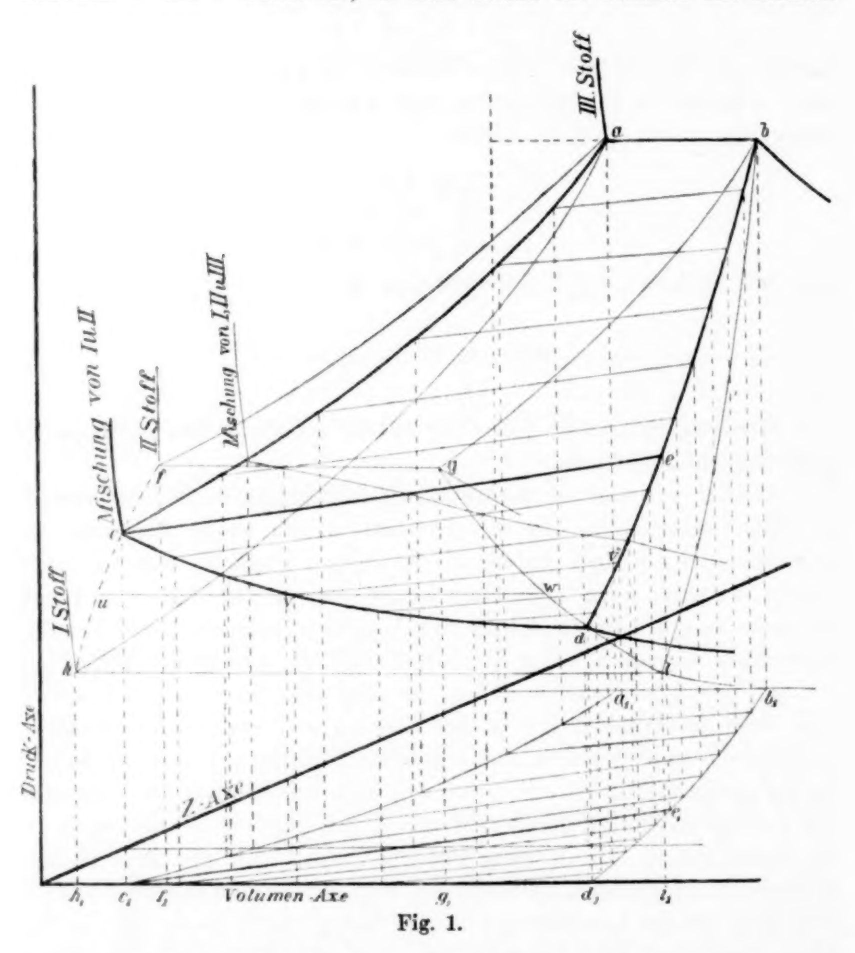


Fig. 1.

$p = p^0$ mit der bei konstantem x und y für p, v und z resultierenden empirischen Isothermflächen Geraden und diese Flächen selbst wiederum Konoïde. Für eine jede dieser unendlich vielen Flächen müssen wir nun die drei Stoffe in folgender Weise mischen: Wenn der Anteil des dritten Stoffs gleich null ist, sei derjenige des ersten gleich k, dann ist der des zweiten $(1-k)$, nun lassen wir für alle anderen Gemenge

der Fläche das Verhältnis $\left(\frac{k}{1-k}\right)$ unverändert und setzen jedesmal vom dritten Stoff so viel zu, dass die Summe gleich eins wird.

Ist z. B. der Anteil des dritten Stoffs $z' = c$, der des zweiten y', der des ersten x', so ist immer $\frac{x'}{y'} = \frac{k}{1-k}$ und $y' = \frac{1-k}{k} x'$, da nun $x' + y' + z' = 1$, so ist $x' + \frac{1-k}{k} x' + c = 1$, woraus folgt

$$x' = k(1-c) \text{ und}$$
$$y' = (1-k)(1-c)$$

In Fig. 1 ist nur eine derartige Fläche gezeichnet, nämlich das Konoïd *acdcb*, *deb* ist die Kurve beginnender, *ca* diejenige vollendeter Verflüssigung, wenn alle drei Stoffe im flüssigen Teil des Gemenges enthalten sind. Auf dem in der Nähe der Ebene $z = 0$ gelegenen Teile *cde* des Konoïds *cde* gehen die Erzeugenden durch die in der Ebene $z = 0$ gelegenen empirischen Isotherme des entsprechenden den dritten Stoff nicht enthaltenden Gemenges und durch den Teil *de* der Kurve beginnender Verflüssigung; dieser Teil der Fläche hat die Eigenschaft, dass er nur solchen Gemengen entspricht, die in ihren flüssigen Teilen den dritten Stoff noch nicht enthalten.

Legen wir nämlich die Erzeugenden durch die beiden Kurven beginnender und vollendeter Verflüssigung, so schneidet die durch den tiefsten Punkt *c* der letzten Kurve gehende Erzeugende die Kurve *db* der beginnenden Verflüssigung in Punkt *e*, und es ist nicht möglich noch weitere Erzeugende in derselben Weise zu erhalten, denn der tiefste Punkt *d* der Kurve *db* hat eine kleinere Druckkoordinate als Punkt *c*. Legen wir nun durch irgend einen Punkt v^* von *db* zwischen *e* und *d* eine Ebene parallel zur *ZV*-Ebene, so muss diese doch die Isothermfläche schneiden, sie schneide die Isotherme *dc* in *v*, dann ist $v^* v$ eine weitere Erzeugende der fraglichen Fläche. Was sich von den drei Stoffen in v^* verflüssigt, gehört nur zu den beiden ersten Stoffen, und der verflüssigte Teil hat dieselbe Zusammensetzung wie der flüssige Teil, der dem Punkt *v* der Isotherme *dc* oder auch dem Punkt *u* der durch ihn gehenden Isotherme entspricht. Es ist mir zuerst recht sonderbar vorgekommen, dass unter den Gemengen solche sind, die im flüssigen Teil zwar den ersten und zweiten, aber den dritten Stoff nicht enthalten; aber wenn man bedenkt, dass ein einheitlicher Stoff unter seinem Verflüssigungsdruck auch keinen schwerer zu verflüssigenden absorbiert, sondern erst bei Steigerung des Drucks, so wird die Sache erklärlich.

Denn der flüssige Teil des nur aus dem ersten und zweiten Stoff bestehenden Gemenges, welcher dem Punkte v entspricht, steht doch unter seinem Verflüssigungsdruck, und ohne Drucksteigerung nimmt er ebensowenig von dem dritten, am höchsten siedenden neue Teile auf, als von dem zweiten Stoff. Anders ausgedrückt sagt dieser Teil der Fläche weiter nichts, als dass man aus einem Gemenge zweier Stoffe unterhalb des Verflüssigungsdrucks des am schwersten zu verflüssigenden einen dritten noch höher siedenden Stoff dadurch austreiben kann, dass man das Gemenge verdampfen lässt, also indem man genau dasselbe thut, wie wenn man aus einem Gemenge zweier Stoffe den höher siedenden entfernt. Auf dem Teile $aceb$ gehen die Erzeugenden durch das noch übrige Stück der Kurve beginnender und durch die Kurve vollendeter Verflüssigung, wenn alle drei Stoffe an derselben teilnehmen.

Um nun für irgend einen Wert von z die entsprechende empirische Isotherme zu erhalten, brauchen wir nur die Fläche durch eine Ebene parallel zur PV-Ebene zu schneiden (siehe Figur 1).

Variieren wir x und y, oder, was dasselbe ist, lassen wir k alle Werte von 0 bis 1 durchlaufen, so erhalten wir als Gesamtheit der empirischen Isothermflächen einen Büschel von Konoïden, welche alle die in der Ebene $z = 1$ gelegene empirische Isotherme des dritten Stoffs gemeinsam haben. Für $k = 0$ erhalten wir die Fläche $abfg$, welche sich nur auf den zweiten und dritten, für $k = 1$ diejenige $abki$, welche sich nur auf den ersten und dritten bezieht.

Die Gesamtheit der irgend einem Wert z entsprechenden empirischen Isothermen ergiebt sich als Schnitt einer Ebene parallel zur PV-Ebene mit diesem Büschel.

Was die theoretischen Isothermflächen anlangt, so bilden sie bei dieser Darstellungsweise ebenfalls einen Büschel von Flächen, welche die theoretische Isotherme des dritten Stoffs in der Ebene $z = 1$ gemeinsam haben; die beiden äussersten Flächen sind diejenigen, die sich auf die Gemenge des zweiten und dritten Stoffs einerseits und des ersten und dritten Stoffs andrerseits beziehen: die zwischenliegenden Flächen sind von ähnlicher Form; schneiden wir also irgend eine Fläche durch eine Ebene $z =$ konstant, so ergiebt sich eine Kurve von schon früher mitgeteilter Gestalt, deren Gleichung von der von Natanson aufgestellten Form ist.

Jede theoretische und jede empirische Fläche dieses Büschels ist, was ihre Gestalt anlangt, bei sich ändernder Temperatur Veränderungen unterworfen; aber nach dem früheren ist die Betrachtung darüber so einfach, dass ich sie füglich unterlassen kann; sie würde sich fast Wort

für Wort decken mit dem, was ich darüber für die entsprechenden Gemenge von zwei Stoffen gesagt habe.

Dagegen ist es von grösserem Interesse, die empirische Isothermfläche zu konstruieren für den Fall, dass sich die Stoffe nicht mehr vollkommen mischen lassen, der erste mit dem zweiten nicht und beide

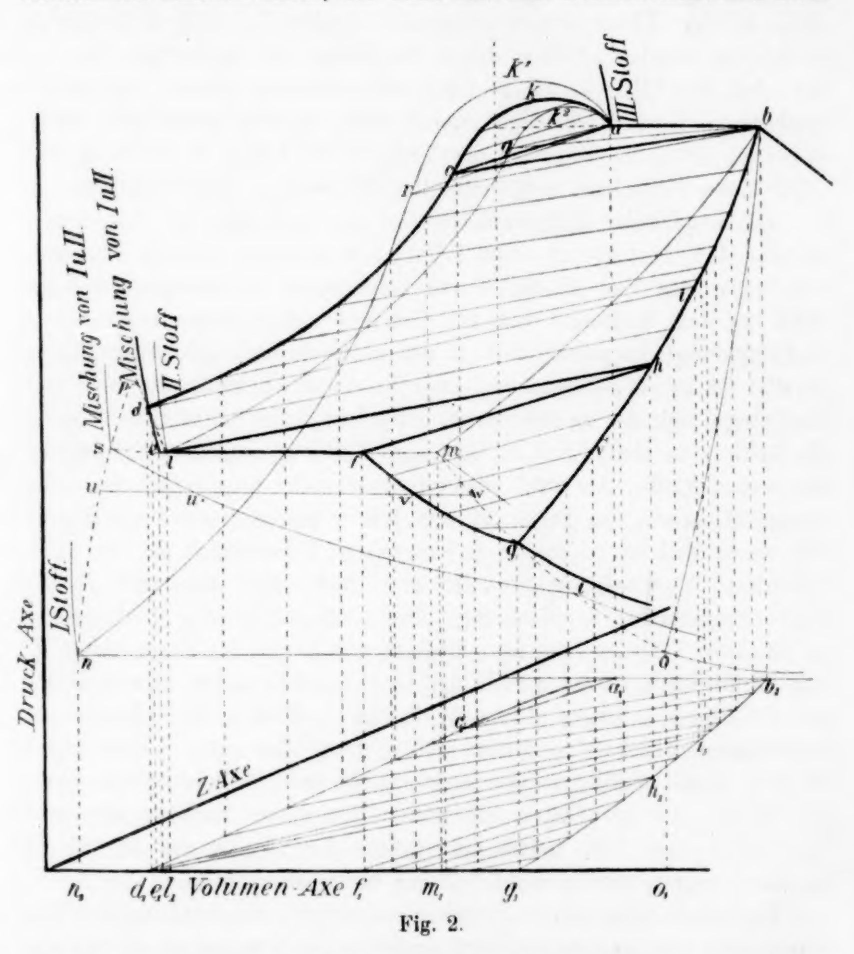


Fig. 2.

nicht mit dem dritten. (Siehe Figur 2.) Hier hat nur ein Teil der in der Ebene $z = 0$ gelegenen empirischen Isothermen der beiden ersten Stoffe eine ähnliche Gestalt wie diejenigen in Figur 1, die letzte derselben ist *st*; die folgenden haben alle ein Stück, welches parallel der Volumenaxe verläuft und in *elfm* liegt; die Isotherme *gfed* ist eine derselben. Die Kurve beginnender Verflüssigung *otgwm* der Gemenge

der beiden ersten Stoffe ist ähnlich wie im ersten Fall; dagegen erhebt sich die Kurve vollendeter homogener Verflüssigung *nuspdl* über den zur Volumenaxe parallelen Teil der empirischen Isotherme des zweiten Stoffs bis zu einem Maximum *p* und sinkt dann wieder bis zum Punkt *l*, dem Endpunkt der empirischen Isotherme des zweiten Stoffs. Alle diese in der Ebene $z = 0$ gelegenen empirischen und theoretischen Isothermen werden erhalten durch Projektion der Gesamtheit der sich aus der in VIII, 5, 557. 1891 abgebildeten Fläche ergebenden Isothermen für die Gemenge zweier nicht beliebig mischbarer Stoffe, wobei ich bitte, die bezüglich des Verlaufs der Kurve *ch* in IX, 3, 326. 1892 dieser Zeitschrift mitgeteilte Berichtigung zu berücksichtigen.

Die empirische Isothermfläche für ein bestimmtes *k*, das Konoïd *akcdefghib*, besteht aus sechs Teilen; der erste ist *fhg*, die Erzeugenden haben den Teil *gh* der Kurve beginnender Verflüssigung und das Stück *gf* der Isotherme von nur Gemengen der beiden ersten Stoffe zu Leitkurven; der zweite Teil ist das ebene Dreieck *efh*, dessen Ebene parallel ist zur *ZV*-Ebene und zwar in einem Abstande, der dem Verflüssigungsdruck des zweiten Stoffs entspricht. Der dritte Teil ist *dehi*; die Leitkurven sind *de*, d. h. derjenige Teil der empirischen Isotherme der beiden Stoffe, der zwei flüssigen aber nicht homogenen Zuständen entspricht, sowie das Stück *hi* der Kurve beginnender Verflüssigung. Der vierte Teil ist *cdib*; die Leitkurven sind das Stück *dc* der Kurve vollendeter Verflüssigung für alle drei Stoffe und das Stück *ib* der Kurve beginnender Verflüssigung. Die Anwesenheit des dritten Stoffs im flüssigen Teil des Gemenges beginnt erst längs der Erzeugenden *di*. Das fünfte Stück ist das geradlinige Dreieck *abc*, dessen Ebene parallel zur *ZV*-Ebene in einem Abstande verläuft, welcher der Ordinate des Verflüssigungsdrucks des dritten Stoffs entspricht. Das sechste Stück ist *cka*, dessen Leitkurve der aufsteigende und der absteigende Zweig des Stücks *cka* der Kurve vollendeter homogener Verflüssigung sind. Die letzten drei Teile haben eine grosse Ähnlichkeit mit der Fläche für die Gemenge zweier nicht beliebig mischbarer Stoffe.

Es bedarf wohl keiner eingehenden weitern Besprechung der einzelnen Teile der empirischen Isothermfläche; so kompliziert sie auf den ersten Blick aussehen mag, so leicht verständlich wird sie nach einiger aufmerksamer Betrachtung, wobei allerdings alles früher Mitgeteilte sehr wohl berücksichtigt werden muss. Auch in diesem Fall haben wir einen ganzen Büschel solcher empirischer Isothermflächen, wenn *k* alle Werte von 0 bis 1 durchläuft, die beiden äussersten Flächen entsprechen den Gemengen des zweiten und dritten Stoffs einerseits, denjenigen des

ersten und dritten Stoffs andererseits, nämlich *abmlqk*[2] bezw. *abonrk*[1]. In Fig. 2 sind ebenso wie in Fig. 1 zur Erleichterung der Übersicht die Projektionen einer Reihe von Teilen der Flächen auf die *ZV*-Ebene gezeichnet. Dagegen habe ich in Fig. 2 keine Isotherme von allen drei Stoffen gezeichnet, um nicht gar zu viel Linien zu erhalten. Ausserdem ist es ja sehr leicht den Gang einer Isotherme auf den einzelnen Teilen der Fläche zu verfolgen.

Was die Form der theoretischen Flächen anlangt, so ist es nicht schwer, sich dieselben vorzustellen; auch hier wird jeder Schnitt mit einer Ebene parallel zur *PV*-Ebene Kurven hervorbringen, welche den Natansonschen Gleichungen entsprechen. Die Gesamtheit aller dieser Flächen hat die theoretische Isotherme des dritten Stoffs in der Ebene $z = 1$ gemeinsam. Was den mathematischen Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Flächen anlangt, so brauche ich darüber nichts Neues hinzuzufügen.

Der Fall, dass zwei der Stoffe unter sich beliebig mischbar sind, aber mit dem dritten nur unvollkommen, liefert eine Fläche, welche komplizierter ist als in Fig. 1 und einfacher als in Fig. 2. Ihre Konstruktion ist jedoch nach dem vorigen so leicht, dass ich keine Zeichnung dafür zu machen brauche.

Was in dem Falle nicht vollkommener Mischbarkeit die Änderung der Isothermflächen mit der Temperatur anlangt, so ist es nicht schwer, in jedem gegebenen Falle die Form der Fläche anzugeben. Doch will ich darüber erst später etwas mitteilen.

Ebenso wie sich die mathematischen Formeln leicht auf Gemenge von mehr als drei Stoffen ausdehnen lassen, kann man auch die Flächen für Gemenge von mehr als drei Stoffen konstruieren. Der Weg dazu ist, wenn es sich um vier Stoffe handelt, der, dass man für die Gemenge von dreien der Stoffe den zugehörigen empirischen und theoretischen Flächenbüschel konstruiert, sämtliche durch Schnitte mit Ebenen parallel zur *PV*-Ebene erhaltenen Isothermen auf die *PV*-Ebene projiziert, den Anteil des vierten Stoffs als neue Variable, diejenigen der drei ersten Stoffe als Parameter betrachtet und dann genau so verfährt wie oben. Doch darf man nicht vergessen, dass die Anzahl der dabei möglichen Fälle weit grösser und der Überblick über dieselben viel schwieriger wird.

Nürnberg, Kreisrealschule 1892.

Das Verhalten von Molekularverbindungen bei der Auflösung.

Von

G. Bodländer.

I. Verbindungen von Chlorsilber und Bromsilber mit Ammoniak[1].

Um das Verhalten der Molekularverbindungen bei der Auflösung kennen zu lernen, habe ich versucht festzustellen, ob diese Verbindungen unverändert in Lösung gehen oder vollständig in ihre näheren Bestandteile zerfallen oder nur teilweise zersetzt werden, so dass neben den Molekülen der Verbindung noch Moleküle ihrer Komponenten in der Lösung bestehen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Verhalten der Molekularverbindungen $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$ und $2\,AgBr\,.\,3\,NH_3$ untersucht, welche sich beim Lösen des Chlorsilbers und des Bromsilbers in wässerigem Ammoniak bilden. Diese Wahl empfahl sich durch den Umstand, dass von den näheren Bestandteilen jener Verbindungen Chlorsilber und Bromsilber in Wasser unlöslich sind.

1. Wenn man eine Lösung von Chlorsilber in Ammoniakflüssigkeit durch Verdunstung oder Eindampfen zur Krystallisation bringen will, so scheidet sich reines Chlorsilber aus, weil mit Wasser sich Ammoniak verflüchtigt, welches das Chlorsilber in Lösung erhielt. Erwärmt man aber in einer verschlossenen Flasche eine konzentrirte Ammoniakflüssigkeit, die mindestens $8{\cdot}5\,\%$ NH_3 enthält, mit einem Überschuss von gefälltem Chlorsilber, so geht von diesem mehr in Lösung, als bei gewöhnlicher Temperatur, und beim Abkühlen scheiden sich farblose durchsichtige Krystalle aus, die leicht durch ihren prismatischen Habitus vom Chlorsilber zu unterscheiden sind. Beim Herausnehmen aus der Lösung trüben sie sich sofort durch ihre ganze Masse, indem sie Ammoniak verlieren und in Chlorsilber übergehen; Wasser geben sie bei der Zersetzung anscheinend nicht ab. Dieses Verhalten verhindert die Messung der Krystalle, deren Form an die Kombination (110), (100), (111) des

---

[1]) Aus den Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen, 7. Mai 1892, mitgeteilt vom Verf.

Augits erinnert. Etwas besser ausgebildete Krystalle erhält man, wenn man eine Lösung von Chlorsilber in überschüssigem konzentriertem Ammoniak vorsichtig mit Alkohol überschichtet und längere Zeit ruhig stehen lässt; es ziehen sich dann bis 3 cm lange Säulen von der Grenzfläche der Flüssigkeiten in die untere Lösung hinein. Vermischt man aber die Lösung schnell mit dem Alkohol, so scheiden sich kleine glänzende Schüppchen von derselben Zusammensetzung aus und daneben oder, bei ungeeigneten Mischungsverhältnissen, ausschliesslich findet auch eine Ausscheidung von käsigem Chlorsilber statt. Um die Form der Kryställchen unter dem Mikroskop beobachten zu können, erwies es sich am besten, eine Lösung von Chlorsilber in konzentriertem Ammoniak in ein kleines Uhrgläschen mit flachem Boden zu bringen, welches mit der konkaven Seite nach oben auf einen Objektträger aufgekittet war, dann einen Tropfen absoluten Alkohol zuzufügen und das Ganze schnell mit einem Deckglas vollständig zu bedecken. Es bilden sich sofort rhomboidisch begrenzte doppeltbrechende Blättchen, die zwischen gekreuzten Nicols schief gegen die Kanten auslöschen. Zieht man das Deckglas ab, so beginnt sogleich die Zersetzung der Krystalle; es bilden sich lockere Pseudomorphosen von Chlorsilber nach den Blättchen der neuen Substanz, und ausserdem scheiden sich aus der Lösung zahlreiche Kryställchen ab, welche durch die einfache Brechung und die oktaëdrische Form sich als Chlorsilber erweisen.

2. Da die prismatischen Krystalle aus ihrer Lösung nicht ohne sofort eintretende Zersetzung entfernt werden können, so musste zur Bestimmung ihrer Zusammensetzung ein indirekter Weg eingeschlagen werden. Es wurden analysirt, einmal die Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle abgeschieden hatten, andererseits ein Gemenge der Krystalle mit so viel Flüssigkeit, als nötig war, um die Zersetzung zu verhindern. Das Verhalten der Krystalle bei ihrer Entfernung aus der Lösung hat ergeben, dass sie nur aus Chlorsilber und Ammoniak bestehen und kein Wasser enthalten. Demnach kann aus dem Gehalt an Wasser in jenem Gemenge und dem Gehalt an Wasser in der Flüssigkeit ermittelt werden, wieviel Flüssigkeit in dem Gemenge vorhanden ist, also auch wieviel von dem gesamten Ammoniak und dem Chlorsilber in der Flüssigkeit gelöst und wieviel in den Krystallen enthalten ist.

Enthält die reine Flüssigkeit:

w g Wasser, s g Chlorsilber, a g Ammoniak

und das Gemenge:

w' g Wasser, s' g Chlorsilber, a' g Ammoniak,

so entsprechen den w' g Wasser in dem Gemenge:

$$\frac{s \cdot w'}{w} \text{ g Chlorsilber und } \frac{a \cdot w'}{w} \text{ g Ammoniak,}$$

die gelöst sind, und:

$$s' - \frac{s \cdot w'}{w} \text{ g Chlorsilber und } a' - \frac{a \cdot w'}{w} \text{ g Ammoniak,}$$

die in den Krystallen enthalten sind.

Gefunden wurde:

$w = 7.5023$, $s = 0.6734$, $a = 1.8243$,
$w' = 3.0328$, $s' = 2.8484$, $a' = 1.1900$.

Folglich enthalten die Krystalle:

		Molekularverhältnis	
$AgCl$	2·5762	0·0180	2
NH_3	0·4526	0·0266	2·956

Daraus ergiebt sich die Formel der Krystalle: $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$.

Bei einem zweiten Versuche, der sich an eine von Bunge[1]) gegebene indirekte Bestimmungsmethode anlehnt, wurde in der Flüssigkeit vor der Ausscheidung der Krystalle etwas Chlorammonium gelöst, darauf wieder Flüssigkeit für sich und ein Gemenge von Flüssigkeit mit Krystallen auf $Ag\,Cl$, NH_3 und $NH_4\,Cl$ untersucht und aus der Differenz das Wasser bestimmt. Hier gestattete die Bestimmung des Chlorammoniums, welches in die Zusammensetzung der Krystalle nicht eintritt, zu berechnen, wie viel Flüssigkeit mit den Krystallen gemengt ist, also auch wie viel Ammoniak, Chlorsilber und Wasser jenes Gemenges der Flüssigkeit oder den Krystallen angehört. Enthält die klare Flüssigkeit:

w g Wasser, s g Chlorsilber, a g Ammoniak und c g Chlorammonium

und das Gemenge:

w' g Wasser, s' g Chlorsilber, a' g Ammoniak und c' g Chlorammonium,

so entsprechen die c' g Chlorammonium in dem Gemenge:

$$\frac{s \cdot c'}{c} \text{ g Chlorsilber, } \frac{a . c'}{c} \text{ g Ammoniak und } \frac{w \cdot c'}{c} \text{ g Wasser,}$$

---

[1]) Bunge, Physiolog. und patholog. Chemie. 2. Aufl. S. 219. Vergl. auch Bijlert, Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet. Diese Zeitschrift 8, 344. 1891.

welche gelöst in dem Gemenge enthalten waren, und:

$s' - \frac{s \cdot c'}{c}$ g Chlorsilber, $a' - \frac{a \cdot c'}{c}$ g Ammoniak und $w' - \frac{w \cdot c'}{c}$ g Wasser,

welche im festen Zustande die Krystalle bildeten.

Es wurde gefunden:

$w = 7{\cdot}6492$, $s = 0{\cdot}3789$, $a = 1{\cdot}6207$, $c = 0{\cdot}3512$,
$w' = 5{\cdot}8371$, $s' = 3{\cdot}9153$, $a' = 1{\cdot}8606$, $c' = 0{\cdot}2642$.

Demnach enthalten die Krystalle:

		Molekularverhältnis	
$AgCl$	3·6303 g	0·02538	2
H_2O	0·0826 g	0·00459	0·361
NH_3	0·6414 g	0·03770	2·971.

Da alle Versuchsfehler der Analyse in der Wasserbestimmung zum Ausdruck kommen, kann der kleine Wassergehalt von 1·9°/₀ vernachlässigt werden. Es führt also auch diese Methode zu demselben Verhältnis $AgCl : NH_3 = 2:3$.

Es haben demnach die prismatischen Krystalle, welche sich aus einer Lösung von Chlorsilber in konzentriertem wässerigem Ammoniak ausscheiden, die Zusammensetzung $2\,AgCl.3\,NH_3$.

Diese von mir aus einer Lösung in krystallisiertem Zustande dargestellte Verbindung bildet sich, nach H. Rose, Isambert und Horstmann, oberhalb 20° durch direkte Vereinigung von festem Chlorsilber mit gasförmigem Ammoniak; sie entsteht ferner durch Zersetzung der höheren Verbindungsstufe $AgCl.3\,NH_3$ infolge Entziehung von Ammoniak.

3. Chlorsilber löst sich in Wasser erst nach Zusatz von Ammoniak auf. Die Löslichkeit steigt mit dem Ammoniakgehalt und zwar in einem rascheren Verhältnis als dieser, wie sich schon daraus ergiebt, dass sich aus einer gesättigten Lösung von Chlorsilber in Ammoniak durch Verdünnen mit Wasser ein Teil des Chlorsilbers ausscheidet. Noch schärfer folgt dies aus den quantitativen Bestimmungen der Löslichkeit von Chlorsilber in Ammoniak (Tabelle I), wonach sich der Quotient A/S in Spalte 6, welcher die zur Lösung eines g-Moleküls Chlorsilber erforderlichen g-Moleküle Ammoniak angiebt, mit zunehmender Menge des Ammoniaks vermindert.

Dieses Verhalten würde man erwarten können, wenn Chlorsilber in dem im Wasser enthaltenen Ammoniak gelöst wäre, ohne mit ihm eine Verbindung einzugehen. Aus den Versuchen 14 und 15 ergiebt sich aber, dass die Löslichkeit des Chlorsilbers mit dem Ammoniakgehalt

nicht unbegrenzt progressiv steigt, sondern dass von einer bestimmten Konzentration an diese Zunahme eine sehr langsame ist. Während bei Verdoppelung der Konzentration des Ammoniaks zwischen den Lösungen 3 und 7 die Menge des gelösten Chlorsilbers um 250% steigt, wächst sie zwischen den Lösungen 14 und 15 nur um 4%. Die in Spalte 6 angegebenen Moleküle Ammoniak, welche zur Lösung eines Moleküls Chlorsilber nötig sind, fallen bis zur Lösung 13 stetig, um dann plötzlich rasch zu steigen. Die Konzentration des Ammoniaks, bei welcher diese Änderung eintritt, ist aber die niedrigste, bei welcher die prismatischen Krystalle sich aus der Lösung ausscheiden. Dass einer Vermehrung des Ammoniakgehaltes über diese Konzentration hinaus keine erhebliche Vermehrung des gelösten Chlorsilbers entspricht, ist mit der Annahme unvereinbar, dass das Chlorsilber in dem in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniak gelöst sei. Es hätte, da neben den Krystallen noch festes Chlorsilber in grossem Überschusse vorhanden war, die Menge desselben in der Lösung bei weiterer Vermehrung des Ammoniakgehaltes unbegrenzt zunehmen müssen.

Tabelle I.
Löslichkeit von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak bei 15°.

	Dichte bei 15°	Ein Liter Lösung enthält in g-Molekülen			$\frac{A}{S}$
		NH_3 (A)	$AgCl$ (S)	$2AgCl.3NH_3$ (D)	
1	1·0015	0·639	0·0348	0·0174	18·3
2	1·0010	1·040	0·0640	0·0320	16·2
3	1·0035	1·223	0·0746	0·0373	16·4
4	1·0033	1·462	0·0976	0·0488	14·7
5	1·0040	1·514	0·1022	0·0511	14·8
6	1·0046	1·784	0·1224	0·0612	14·6
7	1·0053	2·449	0·1870	0·0935	13·1
8	1·0070	2·810	0·2256	0·1128	12·5
9	1·0135	3·608	0·3052	0·1526	11·8
10	1·0145	3·802	0·3348	0·1674	11·3
11	1·0150	3·975	0·3620	0·1810	11·0
12	1·0167	4·273	0·3928	0·1964	10·8
13	1·0225	4·718	0·4726	0·2363	10·0
14	1·0220	5·498	0·5060	0·2530	10·9
15	0·9875	10·603	0·5270	0·2635	20·1

Wenn aber das in der Flüssigkeit vorhandene Chlorsilber in Form derselben Verbindung $2AgCl.3NH_3$ darin enthalten ist, welche sich krystallisirt ausscheidet, so kann die Menge dieser Verbindung in der Lösung nicht mehr steigen, sobald die Flüssigkeit mit derselben gesättigt ist, d. h. sobald neben der Flüssigkeit die prismatischen Krystalle vorhanden sind. Jedes bei Vermehrung des Ammoniakgehaltes darüber

hinaus gelöste Doppelmolekül Chlorsilber bildet dann in der Lösung die Verbindung $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$ und scheidet sich als solche, sobald die Lösung damit gesättigt ist, krystallisiert aus; die Menge des gelösten Chlorsilbers kann daher nicht weiter zunehmen. Die gefundenen Thatsachen werden also durch die oben gemachte Annahme erklärt.

In alkoholischem Ammoniak ist Chlorsilber unlöslich, und seine Löslichkeit in wässerigem Ammoniak wird durch einen Zusatz von Alkohol erniedrigt. Auch dieses Verhalten ist mit der Annahme unvereinbar, dass Chlorsilber als solches in dem Ammoniak gelöst und Wasser nur ein indifferentes Verdünnungsmittel sei, weil dann Alkohol dieselbe Rolle spielen und Chlorsilber auch von alkoholischem Ammoniak gelöst werden müsste. Dass dem nicht so ist, liegt daran, dass die Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$, in welche das gelöste Chlorsilber eingetreten ist, in Alkohol unlöslich ist. Dieses Verhalten ergiebt sich auch aus der Ausscheidung dieser Verbindung aus wässeriger Lösung durch Alkoholzusatz.

Ebenso wenig wie im unverbundenen Zustande kann Chlorsilber in Form einer anderen Verbindungsstufe mit Ammoniak in den Lösungen in erheblicher Menge vorhanden sein. Wäre dies der Fall, so würde die Vermehrung dieser Verbindung bei zunehmendem Ammoniakgehalt nicht durch die Entstehung der prismatischen Krystalle begrenzt werden. Allerdings findet eine kleine Vermehrung des Chlorsilbergehaltes in der Lösung, wie die Versuche 14 und 15 ergeben, auch statt nach Überschreitung der Konzentration von 5 g-Molekülen NH_3 im Liter, bei welcher sich die Krystalle $2\,AgCl\,.\,3\,NH_3$ ausscheiden. Es ist möglich, dass wie im festen Zustande auch in der Lösung sich die Verbindung $AgCl.3\,NH_3$ zu bilden beginnt, wenn die Menge des in der Volumeneinheit enthaltenen Ammoniaks eine gewisse Grenze überschreitet, und dass die geringe Zunahme der gelösten Menge Chlorsilber bei Steigerung des Ammoniakgehaltes auch nach Ausscheidung der Krystalle $2\,AgCl.3\,NH_3$ auf die Bildung von Molekülen $AgCl.3\,NH_3$ zurückzuführen ist. Da aber diese Vermehrung nur gering ist, so kann auch in Lösung 15 nur wenig Chlorsilber in Form dieser Verbindungsstufe enthalten sein, und in den Lösungen von geringerem Ammoniakgehalt ist die Menge des in dieser Form vorhandenen Chlorsilbers vollständig zu vernachlässigen.

Es ergiebt sich also, dass in den Lösungen von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak bis zu einer Konzentration des letzteren von 5 g-Molekülen im Liter das Chlorsilber in Form der Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ *enthalten ist.*

4. In einer Lösung von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak entsteht sofort auf Zusatz von ammoniakalischer Bleiacetatlösung ein Niederschlag von Chlorblei, auf Zusatz von ammoniakalischer Jodkaliumlösung ein Niederschlag von Jodsilber und auf Zusatz von Schwefelammoniumlösung ein Niederschlag von Schwefelsilber. Daraus folgt, dass in der Lösung Chlor und Silber als freie Ionen enthalten sind, dass also die in der Lösung vorhandene Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ nicht ein komplexes Salz sondern eine wirkliche Molekularverbindung ist. Dasselbe ergiebt sich aus den Versuchen von Isambert und Horstmann, wonach das Chlorsilberammoniak in typischer Weise die Erscheinungen zeigt, welche auch für die Verbindungen mit Krystallwasser charakteristisch sind. So wie diese gehört auch Chlorsilberammoniak zu den Molekularverbindungen.

Ein Grund von geringerer Bedeutung gegen die Annahme eines komplexen Salzes wäre die Schwierigkeit, der Verbindung eine rationelle Formel zu geben; doch mag auch dieser Grund angeführt werden, weil ja der Begriff und der Name Molekularverbindung seinen Ursprung in dem Bestreben hatte, alle mit den Anschauungen der Valenztheorie nicht in Übereinstimmung zu bringenden Körper von den eigentlichen chemischen Verbindungen auszuschliessen.

Da somit erwiesen ist, *dass die beschriebene Verbindung von Chlorsilber mit Ammoniak eine Molekularverbindung und kein komplexes Salz ist,* so gewinnt der vorher geführte Nachweis, dass diese Verbindung auch in der Lösung besteht, erhöhtes Interesse. Es ist dadurch die Ansicht widerlegt, dass Molekularverbindungen nur im festen Zustande und nicht in der Lösung existieren können.

5. Dass Chlorsilber sich bei der Auflösung mit Ammoniak verbindet, geht auch aus der Bestimmung des Gefrierpunktes dieser Lösungen hervor. Wäre Chlorsilber unverbunden neben Ammoniak und Wasser in den Lösungen enthalten, so würde sich der Gefrierpunkt eines wässerigen Ammoniaks durch die Auflösung von Chlorsilber erniedrigen. Die folgenden Bestimmungen (Tabelle II) ergeben aber eine *Erhöhung* des Gefrierpunktes.

Es wurde eine grössere Menge Ammoniaklösung von bestimmtem Gehalte hergestellt, in einem Teil derselben reines gefälltes trockenes Chlorsilber gelöst und diese Lösung mit der ursprünglichen Flüssigkeit in verschiedenen Verhältnissen verdünnt. Der Gefrierpunkt der Lösungen mit und ohne Chlorsilber wurde in einem Beckmannschen Apparate ermittelt, ihr Gehalt an Ammoniak durch Titration, an Chlorsilber durch Eindampfen gewogener Mengen Flüssigkeit und schwaches Glühen des Rückstandes festgestellt.

Tabelle II.

Gefrierpunktserniedrigung der Verbindung $2AgCl.3NH_3$.

	100 g Wasser enthalten		Gefrierpunkt	g-Moleküle	
	g-Moleküle NH_3	g-Moleküle $AgCl$		NH_3, mit $AgCl$ zu $2AgCl.3NH_3$ verbunden	NH_3, nicht gebunden
1	0·3324	—	— 6·700°	—	0·3324
2	0·3324	0·0036	— 6·685°	0·0054	0·3270
3	0·3324	0·0071	— 6·660°	0·0107	0·3217
4	0·3324	0·0142	— 6·570°	0·0213	0·3111

	Erniedrigung des Gefrierpunktes		Erniedrigung durch 1 g-Molek. $2AgCl.3NH_3$. (M)	$i = \frac{M}{18.5}$
	durch freies NH_3	durch $2AgCl.3NH_3$		
1	6·700°	—	—	—
2	6·591°	0·094°	52°	2·80
3	6·445°	0·215°	60°	3·21
4	6·272°	0·298°	42°	2·27

Die Erhöhung des Gefrierpunktes durch den Zusatz von Chlorsilber tritt in allen Lösungen ein; sie ist um so geringer, je weniger Chlorsilber die Lösungen enthalten. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist um das zwei- bis dreifache höher, als die normale von 18·5, und daraus folgt, dass die Verbindung in der Lösung wenigstens zum Teil zerlegt sein muss. Diese *Zerlegung* kann aber nicht nach den Komponenten $AgCl$ und NH_3 stattgefunden haben, da die Lösungen kein freies $AgCl$ enthalten; sie kann nur eine *elektrolytische* sein, indem sich die Verbindung in freie Ionen Cl und Ag oder Cl_2 und Ag_2 spaltet; doch so, dass mit jedem Komplex von zwei Atomen Chlor und zwei Atomen Silber, mögen sie nun vereint oder elektrolytisch dissociiert auftreten, immer drei Moleküle NH_3 verbunden sind. Diese Natur der Zerlegung wird auch durch die nachfolgenden Untersuchungen erwiesen.

6. Bringt man die Krystalle von Chlorsilberammoniak in Wasser, so zerfallen sie in unlösliches Chlorsilber und Ammoniak, welches in Lösung geht. Nur in wässerigem Ammoniak von gewisser Konzentration findet vollständige Auflösung ohne Abscheidung von Chlorsilber statt. Jene Molekularverbindung bleibt also nur in Gegenwart eines Überschusses einer ihrer Komponenten bestehen, und dieser Überschuss muss um so grösser sein, je verdünnter die Lösung ist.

Die mit Chlorsilber gesättigte Lösung enthalte in der Volumeneinheit F Moleküle freies (d. h. nicht mit Chlorsilber zu $2AgCl.3NH_3$ verbundenes) Ammoniak und D Moleküle der Verbindung $2AgCl.3NH_3$.

Nehmen wir zunächst an, dass die an der umkehrbaren Reaktion:

$$2\,AgCl + 3\,NH_3 \rightleftarrows (2\,AgCl.3\,NH_3)$$

teilnehmenden Moleküle elektrolytisch nicht dissociiert seien, so würde die Beziehung:

$$(1) \qquad \frac{D}{F^3} = \text{konst.}$$

gelten, da die wirksame Menge des beim Zerfall der Molekularverbindung entstandenen Chlorsilbers konstant ist.

Allein die Zahlen in Spalte 3 der Tabelle III lehren, dass die Werte von (1) keineswegs konstant sind, sondern mit der Verdünnung stetig bis auf das 24-fache wachsen.

Tabelle III.

Löslichkeit von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak bei 15°.

(Fortsetzung zu Tabelle I, Seite 734)

	$A-3D$ (F)	$1000\,\frac{D}{F^3}$	i für $\frac{D^i}{F^3} = \frac{0.4293}{1000}$	$1000.\frac{D^i}{F^3}$ für $i = 2.27$
1	0·587	86·026	2·308	0·5013
2	0·944	38·040	2·303	0·4806
3	1·111	27·198	2·262	0·4175
4	1·316	21·411	2·294	0·4623
5	1·361	20·269	2·296	0·4640
6	1·601	14.914	2·270	0·4293
7	2·169	9·163	2·292	0·4518
8	2·472	7·467	2·309	0·4673
9	3·150	4·882	2·293	0·4485
10	3·302	4·650	2.333	0·4804
11	3·432	4·478	2·372	0·5108
12	3·684	4·407	2·360	0·4971
13	4·009	3·667	2·487	0·5870
14	4·739	2·377	2·245	0·4150
15	9·813	0·279	0·676	0·0513

Beteiligt sich aber infolge elektrolytischer Dissociation die Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ nicht mit einem Molekül, sondern mit i Molekülen an der umkehrbaren Reaktion, so gilt nach van't Hoff die Relation:

$$(2) \qquad \frac{D^i}{F^3} = \text{konst.},$$

da die Dissociation des Ammoniaks vernachlässigt werden kann.

Um zu prüfen, ob die Beziehung (2) Geltung hat, wurde derjenige Wert von i in die Gleichung eingesetzt, welcher sich aus der grössten

beobachteten Gefrierpunktserhöhung ergiebt, der also durch die Versuchsfehler am wenigsten beeinflusst ist. Dieser Wert von $i = 2{\cdot}27$ gilt streng nur für die molekulare Konzentration, aus deren Gefrierpunkt er berechnet wurde, also für einen Gehalt der Lösung von 0.0071 Gramm-Molekülen $2\,AgCl.3\,NH_3$ im Liter. Tragen wir ihn bei der nächstbenachbarten Konzentration, also bei Lösung 6 in Tabelle III ein, so können wir daraus den Wert der Konstanten in (2) und daraus wieder die Werte von i bei den einzelnen Verdünnungen berechnen. Die Ergebnisse befinden sich in Spalte 4. In Spalte 5 sind die Werte der Konstanten mitgeteilt, die unter der Annahme berechnet wurden, dass i für alle Konzentrationen gleich gross ist; aus denselben folgt, dass der Ausdruck (2) nahezu konstant bleibt, zumal wenn man in Betracht zieht, dass in (2) nicht die direkten Beobachtungen eingehen, sondern deren zweite bis dritte Potenzen, und dass sich demnach bei der Berechnung der Einfluss aller Beobachtungsfehler vervielfältigt. Die Konstanz des Ausdruckes (2) gilt aber nur für die ersten 13 Versuche und kann aus den auf S. 734 angeführten Gründen nicht für die Lösungen 14 und 15 gelten, die mit der Molekularverbindung gesättigt sind. Auch die unter der Annahme einer vollständigen Konstanz von (2) berechneten Werte von i weichen nur wenig untereinander und von dem kryoskopisch erhaltenen Wert 2·27 ab.

Hierdurch wird die zuvor gewonnene Auffassung bestätigt, dass in einer Lösung von Chlorsilber in wässerigem Ammoniak das gesamte Chlorsilber in Form der Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ enthalten ist und dass diese Verbindung zum Teil elektrolytisch dissociiert ist.

7. Um den Grad der elektrolytischen Dissociation direkt festzustellen, wurde das Leitungsvermögen einer Reihe von Lösungen der Molekularverbindung nach dem Verfahren von F. Kohlrausch untersucht. Es wurde eine grössere Menge einer Ammoniakflüssigkeit, die 5.1 Gramm-Moleküle NH_3 im Liter enthielt, bereitet, in einem Teil derselben trocknes, gefälltes Chlorsilber gelöst und hieraus durch Vermischung mit derselben Ammoniakflüssigkeit eine Reihe von Lösungen hergestellt, deren Silbergehalt nach ganzen Potenzen von 2 fiel. Von dem Leitungsvermögen der einzelnen Lösungen wurde das Leitungsvermögen der reinen Ammoniakflüssigkeit, $L_0 = 1{\cdot}07$, abgezogen und dadurch das Leitungsvermögen der Verbindung $2\,AgCl.3\,NH_3$ erhalten. Das molekulare Leitungsvermögen in unendlicher Verdünnung $\mu_\infty = 117{\cdot}0$ wurde berechnet, indem der von F. Kohlrausch für Silbernitrat angegebene Grenzwert bei $18^0 = 109$ um drei Einheiten — den durch-

schnittlichen Betrag, um welchen μ_∞ für KCl, $NaCl$, $\frac{1}{2} BaCl_2$ höher ist als μ_∞ für KNO_3, $NaNO_3$, $\frac{1}{2} Ba(NO_3)_2$ — erhöht und die für Silbernitrat angegebene Temperaturkorrektion angebracht wurde. Die Temperatur während der Versuche wurde konstant auf 20·35° erhalten. Die Widerstandskapazität des Gefässes wurde durch Messung mit einer stark verdünnten Schwefelsäure von bekanntem Gehalt nach den Tabellen von F. Kohlrausch ermittelt.

Tabelle IV.

Temperatur = 20·35°; $L_0 = 1·07$; $\mu_\infty = 117·0$.

	Anzahl Liter, die eine g-Mol. $\frac{1}{2}(2\,AgCl\,.\,3\,NH_3)$ enthalten (v)	Leitungsvermögen der Lösung (L)	$L - L_0$	Molekulares Leitungsvermögen $(L - L_0)\,v = \mu_v$
1	4·265	15·28	14·21	60·6
2	8·530	9·22	8·15	69·5
3	17·060	5·37	4·30	73·4
4	34·120	3·56	2·49	84·9
5	68·240	2·41	1·34	91·4
6	136·480	1·75	0·68	92·8
7	545·920	1·25	0·18	98·2

	$\mu_v / \mu_\infty = \alpha$	$i = 3\alpha + 1$	$i = 2\alpha + 1$
1	0·52	2·56	2·04
2	0·59	2·77	2·18
3	0·63	2·99	2·26
4	0·72	3·16	2·44
5	0·78	3·34	2·56
6	0·80	3·40	2·60
7	0·84	3·52	2·68

Aus den in Spalte 6 unter α mitgeteilten Werten des Grades der elektrolytischen Dissociation ergeben sich für i zwei verschiedene Werte, jenachdem das Chlorsilberammoniak sich wie ein quaternärer Elektrolyt nach der Formel $(Ag, Ag, Cl, Cl).3\,NH_3$ oder wie ein ternärer nach den Formeln $(Ag_2, Cl, Cl).3\,NH_3$ oder $(Ag, Ag, Cl_2).3\,NH_3$ spaltet. Der gefundene Wert von $i = 2·27$ liegt bei den Konzentrationen, für welche er nach den Tabellen II und III Geltung hat, $v = 2·1$ bis $v = 28·8$, zwischen den Werten der Spalte 7 und 8, aber näher den letzteren, so dass angenommen werden kann, dass das Chlorsilberammoniak zum grössten Teil sich wie ein ternärer Elektrolyt in Ionen spaltet.

Wenn das Chlorsilberammoniak wie ein quaternärer Elektrolyt zerfiele, also gleich viel Chlor- und Silberionen bildete, so müsste ein Zusatz äquivalenter Mengen Chlorammonium oder Silbernitrat die Löslichkeit

gleich stark herabdrücken[1]), da beide Salze in äquivalenten Lösungen fast gleich stark dissociiert sind, und also die Menge der als Chlorammonium zugefügten Chlorionen gleich der als Silbernitrat zugefügten Silberionen ist. In den zur Prüfung dieses Verhaltens angestellten Versuchen wurden zu 20 ccm einer bei 15° mit den Krystallen des Doppelsalzes gesättigten Lösung trocknes, reines Chlorammonium, resp. Silbernitrat in wechselnden Mengen zugefügt. Es wurden die Salze durch Schütteln und ganz gelindes Erwärmen gelöst, die Lösungen auf 15° abgekühlt, 10 ccm klare Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abpipettiert, in einem Wägegläschen gewogen und auf Ammoniak und Chlorsilber wie früher untersucht; im Filtrat von letzterem wurden Chlorammonium, resp. Silbernitrat durch Fällung mit Silberlösung oder Salzsäure gewichtsanalytisch bestimmt.

Tabelle V.

Erniedrigung der Löslichkeit von Chlorsilberammoniak.

A. Zugefügtes Salz: NH_4Cl.

	NH_4Cl g-Moleküle	Gehalt in 10 ccm-Lösung		Erniedrigung der Löslichkeit in %
		NH_3 Gramm	$AgCl$ Gramm	
1	—	1·2843	0·7310	—
2	0·0660	1·2843	0·6886	5·8
3	0·1426	1·2843	0·6620	9·4
4	0·2217	1·2843	0·6308	13·9
5	0·5518	1·2843	0·5230	28·4

B. Zugefügtes Salz: $AgNO_3$.

	$AgNO_3$ g-Moleküle	Gehalt in 10 ccm-Lösung		Erniedrigung der Löslichkeit in %
		NH_3 Gramm	$AgCl$ Gramm	
1	0	1·2843	0·7310	—
2	0·1226	1·2843	0·7147	2·2
3	0·2937	1·2843	0·6736	7·8
4	0·4486	1·2843	0·6129	16·3

Es wird also durch den Zusatz der Chlorionen eine weit grössere Verminderung der Löslichkeit des Chlorsilberammoniaks herbeigeführt, als durch den Zusatz von gleich viel Silberionen. Daraus folgt, dass in der Lösung des Chlorsilberammoniaks mehr Chlorionen enthalten sind als

[1]) Vergl. W. Nernst, Die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen. Diese Zeitschr. 4, 372. 1889.

Silberionen. Die elektrolytische Dissociation kann also nur zum geringeren Teil nach dem Schema $(Cl, Cl, Ag, Ag).3NH_3$ erfolgen; sie findet hauptsächlich nach dem Schema statt $(Cl, Cl, Ag_2).3NH_3$.

Daraus ergiebt sich, dass auch die aus dem Leitungsvermögen erhaltenen Werte der elektrolytischen Dissociation mit den Werten von i, die auf den zuvor beschriebenen Wegen erhalten wurden, in Übereinstimmung stehen.

Der Nachweis, dass eine Molekularverbindung der elektrolytischen Dissociation unterliegt, führt zu der Notwendigkeit, die Existenz von Molekularverbindungen der Ionen anzunehmen. Die Bildung der Molekularverbindung $2AgCl.3NH_3$ erfolgt immer dann, wenn entweder ein unzerlegtes Doppelmolekül Ag_2Cl_2 mit 3 Molekülen NH_3 zusammentrifft, oder wenn von den Ionen desselben eines mit drei, oder drei mit je einem, oder eines mit zwei, zwei mit je einem Molekül sich begegnen. Da die Konstanz des Ausdrucks (2) dieselben Werte für i ergiebt, wie die kryoskopische und die elektrolytische Untersuchung, so folgt, dass jedes der Ionen des Chlorsilbers sich an der Bindung des Ammoniaks gleich stark beteiligt, dass also das letztere nicht von einem bestimmten Atom, etwa durch eine Residualaffinität oder freie Valenzen, festgehalten wird, sondern durch den Komplex aller Ionen. Der Name „Molekularverbindung“ erscheint also für das Chlorsilberammoniak gerechtfertigt.

8. Eine krystallisierte Verbindung des Bromsilbers mit Ammoniak darzustellen, gelang wegen der geringen Löslichkeit des Bromsilbers auch bei Anwendung sehr konzentrierter Ammoniakflüssigkeit nicht.

Tabelle VI.

Löslichkeit von Bromsilber in wässerigem Ammoniak bei 15·5°.

	Dichte der Lösungen	1 l enthält g-Moleküle		NH_3 nicht als $2AgBr.3NH_3$ gebunden (F)	$\frac{A}{D}$	$10^7 \frac{D^{2\cdot 26}}{F^3}$
		NH_3 (A)	Ag_2Br_2 (D)			
1	0·9932	1·085	0·0011	1·081	986	1·6295
2	0·9853	2·365	0.0031	2·356	760	1·6369
3	0·9793	3·410	0·0050	3·395	682	1·6112
4	0·9720	4·590	0·0074	4·568	620	1·6045
5	0·9655	5·725	0·0101	5·695	567	1·6722

Die Löslichkeit des Bromsilbers in wässerigem Ammoniak, welche ganz ebenso wie beim Chlorsilber bestimmt wurde, wächst mit zunehmendem Ammoniakgehalt und zwar in einem rascheren Verhältnis

als dieser. Es ergiebt sich dies aus den unter A/D Spalte 6 der Tabelle VI mitgeteilten Werten der Moleküle Ammoniak, die in den einzelnen Versuchen zur Lösung eines Doppelmoleküls Bromsilber erforderlich sind. Da diese Mengen in ähnlicher Weise, wie beim Chlorsilber, mit zunehmender Konzentration rasch sinken, ist es wahrscheinlich, dass das Bromsilber eine dem Chlorsilberammoniak analoge Verbindung $2\,AgBr.3\,NH_3$ bildet. Für die Zersetzung dieser Verbindung in Ammoniak und Bromsilber ergiebt sich dann eine Relation $D^i/F^3 =$ konstant, analog der früher auf S. 738 gegebenen Formel. Da i in den einzelnen Lösungen beim Chlorsilber nur wenig variiert, so können wir es auch hier in zwei aufeinander folgenden Lösungen mit den Werten D, F und D', F' für nahezu gleich annehmen und erhalten dann die Gleichung $i = \frac{3\,(\log F - \log F')}{\log D - \log D'}$. Aus Lösung 2 und 3 ergiebt sich $i = 2{\cdot}26$ und daraus folgen für die Konstante in der obigen Relation die in der letzten Spalte der Tabelle VI mitgeteilten Werte. Da diese Werte sehr nahe konstant sind, so muss *das Bromsilber in seinen Lösungen in wässerigem Ammoniak in Form der Molekularverbindung* $2\,AgBr.3\,NH_3$ *enthalten und diese zum Teil elektrolytisch dissociiert sein.* Der Grad dieser Dissociation, ausgedrückt durch die Zahl i, ist fast genau derselbe wie beim Chlorsilberammoniak (2·26 an Stelle von 2·27).

Clausthal, Februar 1892.

Eine Bemerkung über die Arbeit des Herrn H. Le Chatelier „Über das Gleichgewicht chemischer Systeme bei ungleichförmigem Druck".

Von

W. Spring.

Im dritten Hefte des neunten Bandes dieser Zeitschrift befindet sich eine Abhandlung des Herrn H. Le Chatelier, in welcher derselbe nicht allein durch theoretische Betrachtungen, sondern auch durch Experimente den Beweis liefert, dass durch Kompression fester Körper in Gegenwart ihrer Flüssigkeiten oder ihrer gesättigten Lösungen, so dass der auf die Flüssigkeit ausgeübte Druck von demjenigen der festen Substanz verschieden sein soll, das Zusammenschweissen zu kompakten Massen leicht ausführbar ist. Der Autor zeigt ebenfalls, wie man jene Thatsache verwerten kann, z. B. zur Erklärung der Bildung der Gletscher durch Zusammendrücken des Schnees, ebenso die Entstehung in der Natur verschiedener kompakten Gesteine durch Zusammenschweissen ihrer Fragmente, oder ihrer gepulverten Masse.

Es sei mir erlaubt hervorzuheben, dass schon vor vier Jahren eine Arbeit von mir in dieser Zeitschrift II, 8, 532, 1888 und in den „Annales de la Société géologique de Belgique, XV, 156, 1888" erschienen ist, in welcher oben erwähnte Thatsachen experimentell nachgewiesen worden sind; jene Arbeit enthält übrigens nur einen Teil der von mir in dieser Richtung gemachten Untersuchungen. Ich habe gezeigt, dass man durch Kompression fester Körper im feuchten Zustande (in Kontakt ihrer gesättigten Lösung), so dass der Überschuss der Flüssigkeit durch die Fugen des Cylinders der Kompressionmaschine hat entweichen können, diese Körper viel leichter zu kompakten Massen zusammenschweissen als durch Kompression der trockenen Pulver. Ich habe selbst gezeigt, dass andere Substanzen, deren Löslichkeit mit zunehmendem Druck kleiner wird, wie z. B. das Chlorammonium, in einem mehr pulverförmigen Zustande verbleiben.

Endlich habe ich genügend die Bedeutung hervorgehoben, welche jene Thatsachen für die Geologie haben können.

Ich erlaube mir deshalb die Arbeit des Herrn Le Chatelier als eine Bestätigung meiner Untersuchungen aufzufassen, für welche ich jedenfalls die Priorität besitze.

Von dem sogenannten ungleichförmigen Druck, unter welchem sich der feste und der flüssige Körper befinden, habe ich damals nicht gesprochen, weil die Erfahrung mir gezeigt hat, dass das Zusammenschweissen des festen Körpers nur dann gut und schnell von statten geht, sobald die flüssige Substanz nicht mehr ausfliesst und dieselbe zwischen den Stücken fest gebunden zurückgehalten wird. Daher auch die Anwendung von feuchten und nicht in Flüssigkeit badenden pulverförmigen Substanzen. Ich werde in einer späteren Abhandlung auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Auch will ich diese Gelegenheit benutzen meine Fachgenossen daran zu erinnern, dass ich schon seit zwölf Jahren pulverförmige Körper unter Druck und denselben Bedingungen aufbewahre, um neben dem Einfluss der Zeit auf das Festwerden etwas näheres erfahren zu können. Sobald meine Arbeit beendigt ist, werde ich das Resultat meiner Untersuchungen veröffentlichen.

Chem. Institut zu Lüttich, Juni 1892.

Referate.

135. Über eine neue Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten von A. Elsas (Wied. Ann. **44,** 644—665. 1891). Ein Differentialinduktor (ein Induktor, welcher eine doppelte Wickelung trägt, und daher zwei gleiche Ströme liefert) wird einerseits mit einem festen, andererseits einem beweglichen Kondensator verbunden; die andere Belegung der Kondensatoren wird durch zwei gleiche Widerstände verbunden. Zwischen diese und den Differentialinduktor wird das Telephon eingeschaltet. Man gleicht ab, bringt das Dielektrikum zwischen die Platten des beweglichen Kondensators und misst die Verschiebung, welche nun zur Abgleichung erforderlich ist; hieraus und der Dicke des Dielektrikums ergiebt sich der gesuchte Wert. Es werden einige Messungen nach dieser Methode mitgeteilt, welche den Grad ihrer Brauchbarkeit zu beurteilen gestatten.

W. O.

---

136. Kalorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann. XXIV, 2. (Journ. f. pr. Ch. **43,** 538—544. 1891). Folgende Verbrennungswärmen wurden gemessen (gültig für konstantes Volum):

Fumaroïde Δ 2,5 Dihydroterephtalsäure	8454	*K*
Dihydrophtalsäure	8431	„
Δ 2 Tetrahydrophtalsäure	8813	„
fum. Hexahydromellithsäure	9256	„

Mellithsäure hat 7882 *K*; der Unterschied ist 1374 *K*, während er sonst zwischen einer Benzolverbindung und dem Hexahydroderivat 1593 *K* beträgt. *W. O.*

---

137. Thermochemische Voraussagung und Erfahrung von F. Stohmann (Sitzungsber. Sächs. Gef. d. Wiss. 1891, 635—637). Baeyer hat für das Hexohydrobenzol eine grössere Verbrennungswärme vermutet, als sie dem Benzol zukommt. Da dieser Stoff zur Zeit kaum in reinem Zustande zugänglich ist, hat der Verf. nach vorhandenen Analogien seine Verbrennungswärme berechnet, und findet die Verbrennungswärme nach mehreren Rechenmethoden in Übereinstimmung untereinander und mit Baeyers Vermutung. Gleiches gilt für das Pentamethylen.

W. O.

---

138. Über die Löslichkeit der Gläser in kaltem Wasser von F. Kohlrausch (Wied. Ann. **44,** 577—623. 1891). Mittelst der Methode der elektrischen Leitfähigkeit sind verschiedene Glasarten auf ihre Löslichkeit in Wasser untersucht worden. Die Ergebnisse sind von wesentlich technischem Interesse.

Zu bemerken ist, dass der Verf. den Kohlensäuregehalt des frisch destillierten Wassers als Ursache der Änderung, welche die Leitfähigkeit mit der Zeit erfährt, erkannt hat, wie dies vom Ref. (**4,** 491) schon vor längerer Zeit ausgesprochen

und gegen ungerechtfertigte Angriffe aufrecht erhalten worden ist. Der Verf. hat solches Wasser mittelst Durchleiten eines kohlensäurefreien Luftstromes sehr bedeutend verbessern können, indem z. B. die Leitfähigkeit von 7 bis 1·7 sank.

W. O.

---

139. Kurze Mitteilung von Versuchen über den Einfluss des Druckes auf einige physikalische Erscheinungen von W. C. Röntgen (Wied. Ann. **45**, 98—107. 1892). Die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch Salzsäure wurde durch Druck etwas vermindert. Die Membrandiffussion des Wassers in eine Salzlösung wurde durch Druck vermehrt. Die Zähigkeit von Marineleim nimmt durch Druck stark zu. *W. O.*

---

140. Zusammenstellung der krystallographischen Resultate des Herrn Schönflies mit den meinigen von E. von Feodorow (Ztschr. f. Kryst. **20**, 25—75. 1892). Der Verf. hat in russischer Sprache seit längerer Zeit über ähnliche Gegenstände publiziert, welche in dem neuerdings besprochenen Buche von Schönflies (**9**, 158 und 239) behandelt sind, und schreibt darüber: „Wir setzten unsere wissenschaftliche Thätigkeit fast unabhängig fort, und nun, nachdem wir beide die ersten Resultate dieser Thätigkeit publiziert haben, tritt eine höchst wunderbare Thatsache zu Tage: eine solche Übereinstimmung in der Arbeit zweier Forscher, wie vielleicht die Geschichte der Wissenschaft kein anderes Beispiel aufzustellen vermöchte. Um den Lesern eine Vorstellung über den Grad der Übereinstimmung zu verschaffen, möchte ich darauf hinweisen, dass das Wesentlichste, was den zweiten Abschnitt des neuen Buches von Schönflies ausmacht (über 400 Seiten umfassend), sich als unsere gemeinsamen Resultate angeben lässt, welche zum grössten Teile bisher noch von keinem Forscher publiziert wurden.“

Der Verf. setzt in zwei Kapiteln diese gemeinsamen Ergebnisse in der Gestalt, wie er sie gefunden hat, summarisch auseinander, behandelt dann die regulären Raumteilungen und geht auf einige mineralogische Anwendungen über. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

141. Untersuchungen über die Doppelhalide von J. Remsen (Amer. Chem. Journ. **14**, 81—89. 1892). Im Verfolg eines früher (**4**, 270) ausgesprochenen Gedankens hat der Verf. eine grosse Reihe von Untersuchungen durch seine Schüler anstellen lassen, um zu prüfen, ob die fragliche Regel, dass die Zahl der mit Alkalimetall verbundenen Halogenatome stets kleiner als die Zahl der mit dem Schwermetall verbundenen, oder höchstens gleich denselben ist, sich bewährt. Es ergiebt sich, dass zwar die meisten Doppelsalze der Regel entsprechen, dass es aber mehrere, wie $CuCl \cdot 2KCl$ und $CdCl^2 \cdot 4KCl$, giebt, welche unzweifelhafte Ausnahmen bilden.

In einer Bemerkung wendet sich der Verf. gegen das vom Ref. angewendete Beispiel des Ferrocyankaliums, weil ein wesentlicher Punkt dabei übersehen sei, denn der Verfasser habe ja ausdrücklich die Ammoniumverbindungen von seinem Satze ausgenommen. *W. O.*

---

142. Über die Rückverwandlung von Wärme in haltbare chemische Energie durch Erzeugung von Wassergeneratorgas und Kohlendioxydgeneratorgas von A. Naumann (Ber. **25**, 556—562. 1892). Bei der Bereitung des Generatorgas werden 297 *K* frei, welche 30 Prozent von der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ausmachen. Leitet man Wasserdampf oder Kohlendioxyd in den Generator, so lässt sich ein grosser Teil dieser Wärme ausnutzen. Der Verf. berechnet die hierbei in Betracht kommenden Wärmewirkungen. *W. O.*

---

143. Die Lösungswärme einiger Salze in Wasser von R. Scholz (Wied. Ann. **45**, 193—206. 1892). Mittelst des Eiskalorimeters wurden die Lösungswärmen folgender Salze: $NaCl$, KCl, $NaNO^3$, KNO^3, $CuSO^4 \cdot 5H^2O$, K^2SO^4, KJ, KBr bei verschiedenen Verdünnungen untersucht. Die Einzelheiten müssen im Original nachgesehen werden. *W. O.*

---

144. Theorie der Lösungswärme und des osmotischen Druckes von C. Dieterici (Wied. Ann. **45**, 207—237. 1892). Indem der Verf. stillschweigend ein früher (Wied. Ann. **42**, 513) von ihm begangenes Versehen in der Deutung der Kirchhoffschen Gleichungen für den Dampfdruck der Lösungen verbessert, zieht er seine entsprechenden Zweifel an der Gültigkeit desselben zurück und findet, entsprechend einer früheren Bemerkung des Ref. (**7**, 524), dass die Verdünnungswärmen der Lösungen zu gering sind, um sich als Abweichungen vom Wüllner-Baboschen Gesetz erkennen zu lassen.

Die „Theorie“ des Verf. ist von der van't Hoffs nicht verschieden, ausser in einigen ganz unwesentlichen Punkten, und braucht deshalb nicht wiedergegeben zu werden; ihre Darlegung ist also wohl unter der Voraussetzung erfolgt, dass die Theorie den Lesern der „Annalen“ nicht, oder nur ungenügend bekannt ist, und ihnen daher eine solche Darlegung erwünscht ist. Zu bedauern ist, dass der Verf. statt „gesättigt“ stets „konzentriert“ und statt „ungesättigt“ „verdünnt“ schreibt; bevor man hinter diese Eigentümlichkeit gekommen ist, macht das Verständnis seiner Darlegungen grosse Mühe.

Einige abweichende Ansichten des Verf. in Bezug auf die Interpretation der Thatsachen mögen auf sich beruhen bleiben. Die von ihm versuchte kinetische Hypothese der Dampfdruckverminderung leidet unter dem Umstande, dass für die letztere der molekulare Zustand des Lösungsmittels nicht für den flüssigen, sondern für den dampfförmigen Zustand in Frage kommt, wie sich unmittelbar aus den entsprechenden thermodynamischen Gleichungen ergiebt. Die Erscheinung kann daher durch molekulare Hypothesen in Bezug auf den Zustand der Lösung überhaupt nicht wiedergegeben werden. *W. O.*

---

145. Über die abstossende Kraft strahlender Körper von P. Lebedew (Wied. Ann. **45**, 292—297. 1892). Von Maxwell, Bartoli und Boltzmann ist gezeigt worden, dass ein bestrahlter Körper den Druck (genauer gesagt das Moment) $P = \frac{E}{v}$ empfängt, wo E die zugeführte Energiemenge, v die Geschwindigkeit der Strahlung ist. Der Verf. berechnet nun, dass die Anziehung von 1 g

Masse seitens der Sonne in der Erdferne 0·6 Dyne beträgt. Andererseits ist für einen Körper vom Radius r und der Dichte δ die abstossende Kraft der Sonnenstrahlung $H = \pi r^2 P$ und das Verhältnis der resultierenden Kraft zur Gravitationskraft G ergiebt sich $F = \frac{G-H}{G} = 1 - \frac{10^{-4}}{r\delta}$.

Die Abweichung beträgt also für $\delta = 1$ und $r = 100$ cm bereits nur ein Milliontel der Gravitation, ist also für die gewöhnlichen Weltkörper verschwindend. Dagegen ergiebt sich, wenn man die Kometenschweife als aus Molekeln bestehend annimmt und die gebräuchlichen molekularen Dimensionen einführt, für diese Kräfte, welche mit den Beobachtungen im Einklang sind.

Bei der Betrachtung der gegenseitigen Einwirkung sehr kleiner Körperteilchen durch Strahlung gelangt man zu erheblichen Kräften, welche bei etwaigen Molekularhypothesen nicht zu vernachlässigen sind. *W. O.*

---

146. Über Clausius' Theorie der elektrolytischen Leitung und gewisse neuere Beweise für die Dissociationstheorie von J. Brown (Phil. Mag. **33,** 82—89 1892). Der Verf. bringt seine Unzufriedenheit über die Fortschritte der elektrolytischen Dissociationstheorie zum Ausdruck. *W. O.*

---

147. Über die Existenz einer Verbindung von Gold und Zinn von A. P. Laurie (Phil. Mag. **33,** 94—99. 1892). Wenn in einem Daniellschen Element, dessen Zinkplatte durch Kupfer ersetzt ist und dessen elektromotorische Kraft daher null ist, an der letzteren Kupferplatte ein Stückchen Zink befestigt wird, so findet man wieder nahezu die elektromotorische Kraft des gewöhnlichen Daniellschen Elements. Messing verhält sich hierbei zunächst wie Kupfer; vermehrt man die Menge des Zinks in der Legierung, so wird plötzlich ein Punkt erreicht, wo es wie Zink wirkt.

Bei Zinn-Gold-Legierungen wurde ein Sprung zwischen 35 und 40 Prozent Zinn beobachtet, welcher Gehalt der einfachen Formel $AuSn$ entspricht.

Wie in früher untersuchten Fällen, hat sich zwischen der Änderung der elektromotorischen Kraft und der der elektrischen Leitfähigkeit (nach Matthiessen) eine nahe Beziehung ergeben. *W. O.*

---

148. Die Veränderung der Dichte des Wassers mit der Temperatur von D. Mendelejew (Phil. Mag. **33,** 99—132. 1892). Die Formel $D_t = 1 - \frac{(t-4)^2}{(A+t)(B-t)C}$ stellt nach dem Verf. die Dichte des Wassers zwischen -10^0 und $+200^0$ mit grosser Annäherung dar. Die vorliegende Abhandlung, welche eine Zusammenstellung und Diskussion der bisherigen Bestimmungen der Ausdehnung des Wassers bringt, soll als Einleitung zu einer späteren dienen, in welcher die Frage mit allen Hilfsmitteln der gegenwärtigen Experimentierkunst behandelt werden soll. *W. O.*

---

149. Über die Dichte der Schwefelsäurelösungen von S. U. Pickering (Phil. Mag. **33,** 132—144. 1892). Gegen die von Rücker (**9,** 94) gemachten Einwendungen sucht der Verfasser die von ihm behauptete Existenz von

Brüchen in der Kurve für die Dichte der Schwefelsäure in ihrer Abhängigkeit vom Gehalt zu verteidigen. Da die Geschichte dieser Angelegenheit seit Mendelejew gezeigt hat, dass die Grössen, auf welche diese Meinung sich stützt, um so kleiner werden, je genauer man die Sache untersucht, so lässt sich schon jetzt die Zeit absehen, wo die Konvergenz derselben gegen Null bis auf diesen Grenzwert gelangt sein wird. *W. O.*

---

150. Über die Dichte und die Zusammensetzung verdünnter Schwefelsäure. No. II. Von A. W. Rücker (Phil. Mag. **33**, 204—209. 1892). Der Verf. hat früher den Nachweis erbracht, dass ein grösseres Gebiet der Dichten verdünnter Schwefelsäure sich durch eine stetige Kurve innerhalb der Versuchsfehler darstellen lasse. Er weist in der vorliegenden Abhandlung einige von Pickering hiergegen erhobene Einwände zurück und spricht seine Zweifel an der Gültigkeit derselben aus, indem er darauf hinweist, dass sein Gegner selbst das Material, aus welchem er seine Unstetigkeiten abgeleitet hat, bei anderer Gelegenheit durch stetige Kurven dargestellt hat. *W. O.*

---

151. Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Pyrrol- und Indolkarbonsäuren von A. Angeli (Rendic. Acc. Lincei **1**, 160—169. 1892). Es wurden folgende Konstanten gemessen

α-Pyrrolkarbonsäure	$C^4H^3(NH)CO^2H$	$K = 0{\cdot}0043$
α-Pyrrolglyoxylsäure	$C^4H^3(NH)CO\cdot CO^2H$	1·0 (?)
n-Methylpyrrolglyoxylsäure,	$C^4H^3(NCH^3)CO\cdot CO^2H$	2·7
Bibrom-n-Methylpyrrolglyoxylsäure	$C^4HBr^2(NCH^3)CO\cdot CO^2H$	(sehr gross)
α-Acetyl-α-Pyrrolkarbonsäure	$C^4H^2(COCH^3)(NH)CO^2H$	0·0305
m-Dimethyl-α-Pyrrolkarbonsäure	$C^4H(CH^3)^2(NH)CO^2H$	0·001 (?)
m-Dimethyl-β-Pyrrolkarbonsäure	$C^4H(CH^3)^2(NH)CO^2H$	0·000075
p-Dimethyl-β-Pyrrolkarbonsäure	$C^4H(CH^3)^2(NH)CO^2H$	0·00011
m-Dimethylpyrroldikarbonsäure	$C^4(CH^3)^2(NH)(CO^2H)^2$	0·00213
p- „	„	(sehr gross)
α-Indolkarbonsäure	$C^8H^5(NH)CO^2H$	0·0177
β- „	„	0·00056
β-Methyl-α-Indolkarbonsäure	$C^8H^4(CH^3)(NH)CO^2H$	0·0047
α-Methyl-β-Indolkarbonsäure	$C^8H^4(CH^3)(NH)CO^2H$	0·00013

W. O.

---

152. Einige Betrachtungen über die mögliche Ursache der optischen Anomalien in den Krystallen von A. Karnojitzki (Ztschr. f. Kryst. **19**, 571—592. 1891). Die Erklärung der optischen Anomalien wird darin gesucht, dass nach der Krystallbildung eine Änderung in der molekularen Beschaffenheit des Stoffes eintrete, aus dem der Krystall besteht, meist eine Polymerisierung. Bezüglich der sehr eingehenden Durchführung dieses Gedankens muss auf das Original verwiesen werden. *W. O.*

---

153. Über die Absorptionsspektra einiger Kupfersalze in wässeriger Lösung von Th. Ewan (Phil. Mag. (5) **33**, 317—342. 1892). Es wurden die Absorptionskoëffizienten einer Reihe von Lösungen von Kupfersulfat, -nitrat und

-chlorid mittelst des Krüssschen Universal-Spektralapparates unter Benutzung des Albrecht-Hüfnerschen Rhombus gemessen. Es ergab sich, dass die in konzentrierten Lösungen vorhandenen Unterschiede zwischen den verschiedenen Salzen in dem Masse verschwinden, als die Lösungen verdünnter werden, so dass in sehr verdünnten Lösungen die Spektra identisch werden.

Der Verf. betont ausdrücklich, dass seine Ergebnisse in vollkommener Übereinstimmung mit der Dissociationstheorie der Elektrolyte sind, und weder durch die Hypothese hydrolytischer Spaltung, noch durch die Hydrathypothese genügend erklärt werden. *W. O.*

---

154. **Die Struktur der optisch drehenden Krystalle** von L. Sohncke (Ztschr. f. Kryst. **19**, 529—559. 1891). In der vom Verf. ausgebildeten Theorie der Krystallstruktur kommen „Schraubensysteme", denen man die Ursache der Drehung der Polarisationsebene zuschreiben kann, mehrfach vor. Der Verf. stellt sich die Aufgabe, in systematischer Weise das Problem zu behandeln und insbesondere das reguläre und quadratische System, für welches es keine Analogen in Gestalt einer Glimmerkombination nach Reusch giebt, zu erledigen.

Es ergiebt sich zunächst für das rhomboedrische „rechte abwechselnde Dreipunktschraubensystem", dass man es als aus um 60° gegeneinander gedrehten Blättchen auffassen kann, welche aber nicht alle, sondern nur abwechselnd identisch sind. Die Symmetrieverhältnisse stimmen völlig mit denen des Quarzes.

Eine analoge abwechselnde Identität der Schichten lässt sich auch für zwei quadratische Systeme nachweisen, indem die Symmetrieebenen der aufeinanderfolgenden Schichten um 45° gegeneinader gedreht sind, während die erste mit der 3., 5., 7., die zweite mit der 4., 6., 8. identisch ist.

Eine etwas verwickelte Anordnung, wegen deren auf das Original verwiesen werden soll, kommt für die regulären Krystalle in Betracht.

Unter Anwendung einer von Mallard gegebenen Methode wird nun nachgewiesen, dass die theoretisch erschlossenen Strukturen wirklich optisches Drehvermögen besitzen müssen. Für reguläre Krystalle bleiben hierbei noch gewisse Unvollkommenheiten der Theorie, die nicht erledigt werden konnten.

Schliesslich hat sich der Verf. überzeugt, dass nach Anleitung der Theorie gefertigte Glimmerpräparate, die aus abwechselnden Blättchen verschiedener Dicke bestanden, in der That Drehvermögen haben. *W. O.*

---

155. **Über die Natur kolloider Lösungen** von C. E. Linebarger (Sill. Amer. Journ. of Sc. **43**, 218—223. 1892). Um sich zu überzeugen, ob kolloide Lösungen nur Suspensionen sind, oder noch etwas vom Charakter gewöhnlicher Lösungen haben, benutzt der Verf. ein Osmometer mit Pergamentpapier, welches gewöhnliche gelöste Stoffe diffundieren lässt, kolloide dagegen zurückhält, so dass nur der etwaige osmotische Druck des letzteren zur Geltung kommen kann. Zwei gut dialysierte Lösungen von kolloider Wolframsäure, eine 2·467, die andere 1·00 Prozent H^2WO^4 enthaltend, wurden untersucht. Die erste zeigte einen osmotischen Druck von 25·2 cm Quecksilber, entsprechend einem Molekulargewicht von 1693; die zweite gab das Molekulargewicht 1718, also fast den gleichen Wert, der Formel $(H^2WO^4)^7$ entsprechend.

Der Verf. schliesst, dass auch die kolloiden Lösungen wahre Lösungen und nicht Aufschlämmungen seien. Er gedenkt nach dieser Methode die Molekulargewichte der Eiweissstoffe zu untersuchen. *W. O.*

---

156. **Das Problem der Wheatstoneschen Brücke in ihrer Anwendung auf das Bolometer** von Ch. E. Guye (Archives sc. phys. nat. (3) **27,** 26–47. 1892). Es werden die Bedingungen der Empfindlichkeit eines Bolometers in der Wheatstoneschen Brücke untersucht, wobei sich ergiebt, dass der absolute Wert der Widerstände ohne Belang ist, und nur ihr Verhältnis in Betracht kommt. Je nachdem die beiden Bolometerwiderstände, hintereinander gerechnet, dem Kreis des Galvanometers, oder dem der Säule angehören, müssten sie möglichst klein, resp. möglichst gross sein. Doch muss dann die Stromstärke entsprechend gesteigert werden, so dass es nicht vorteilhaft ist, die Bolometerwiderstände sehr verschieden von den Hilfswiderständen zu machen. *W. O.*

---

157. **Über die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik** von P. Duhem (Ann. scient. de l'éc. norm. sup. (3) **8,** 231—266. 1891). Der Verf. stellt sich die Aufgabe, in allgemeiner und übersichtlicher Weise die Formeln der Thermodynamik zu entwickeln und insbesondere ihren analytischen Zusammenhang nachzuweisen. Ein Auszug aus einer derartigen Arbeit, deren Schwerpunkt in der Methodik der Darstellung liegt, ist nicht wohl zu geben; dass der Verf. seine Aufgabe in vorzüglicher Weise löst, braucht nicht erst betont zu werden.

W. O.

---

158. **Die molekulare Dissymmetrie** von Ph. A. Guye (Revue Scientif. **49,** 265. 1892). Eine übersichtliche Zusammenstellung der Theorien von van't Hoff und Le Bel, und der Entwicklung, welche der Verf. ihnen gegeben hat.

W. O.

---

159. **Über die Änderung des Brechungskoëffizienten des Diamants mit der Temperatur und über eine Verallgemeinerung der Methode der kleinsten Ablenkung** von A. Sella (Rendic. Acc. Lincei **7,** 300—308. 1891). Durch die grosse Veränderlichkeit der spezifischen Wärme des Diamants mit der Temperatur ist der Verf. zu der Frage veranlasst worden, ob nicht auch andere von der Temperatur abhängige Eigenschaften des Diamants eine solche Veränderlichkeit zeigen, und er findet, dass für den Brechungskoëffizienten dies nicht zutrifft. Der Temperaturkoëffizient ist $+8 \times 10^{-6}$, von derselben Grössenordnung, wie er für andere feste Stoffe gefunden worden ist.

Die Verallgemeinerung der Methode der kleinsten Ablenkung besteht darin, dass, wenn in einem Prisma, dessen Querschnitt ein Parallelogramm ist, ein Strahl nach mehrmaliger innerer Reflexion zum Austritt gelangt, für das Minimum der Ablenkung die allgemeine Formel gilt:

$$n = \frac{\sin \frac{\varphi + \varrho}{2}}{\sin \frac{p\varphi}{2}}$$

wo φ der brechende Winkel und ϱ die Ablenkung ist. Der Koëffizient p hängt von der Anzahl der inneren Reflexionen ab, und der Verf. bestimmt für eine Reihe von Fällen den Wert von p (der im gewöhnlichen einfachen Falle $= 1$ ist). Aus der Betrachtung dieser Fälle glaubt der Ref. folgende Beziehung ableiten zu können: Verfolgt man den Strahl von seinem Eintritte bis zu seinem Austritte und zählt die Fälle, in welchen er bei der inneren Reflexion von einer Fläche zu einer ihr nicht parallelen geht, indem man die Reflexionen zwischen parallelen Flächen unberücksichtigt lässt, so ist p gleich der Zahl solcher Reflexionen, vermehrt um eins, zu setzen. *W. O.*

---

160. Über ein thermoelektrisches Normalelement von H. Bagard (C. r. **113,** 849—851. 1891). Das Element besteht aus Zinkamalgam von $^1/_2$ Promille und bei 0° gesättigter Zinksulfatlösung. Die elektromotorische Kraft zwischen 0° und 100° ist 0·1167 *V*; sie ändert sich für einen Zinkgehalt von 0·00025 bis 0·00075 von 0·1197 bis 0·1150. Für die Grenzen 0° und t° ist die elektromotorische Kraft $E_0{}^t = 0{\cdot}001077\, t + 0{\cdot}0_6 90\, t^2$. *W. O.*

---

161. Über die drei Basicitäten der Phosphorsäure von D. Berthelot (C. r. **113,** 851—854. 1891). Der Verf. hat die Leitfähigkeit von Gemischen aus Phosphorsäure mit wachsenden Mengen Kali oder Ammoniak untersucht und die zu erwartenden Ergebnisse erhalten. Seine Schlüsse in Bezug auf die verschiedene Funktion der drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure sind nicht begründet, indem die Erscheinungen eine ganz andere Erklärung erfordern (vgl. **9,** 553).

Auch mag bemerkt werden, dass derartige Untersuchungen über die Änderung der Leitfähigkeit bei stufenweiser Neutralisation bereits vor einer Reihe von Jahren von F. Kohlrausch mitgeteilt worden sind. *W. O.*

---

162. Zustand der Salze in Lösung: Natriumsulfat und Strontiumchlorid von A. Étard (C. r. **113,** 854—857. 1891). Über 100° hinaus bleibt die Löslichkeit des Natriumsulfats bis 230° fast völlig konstant, um dann ziemlich schnell abzunehmen. Die Löslichkeit des Chlorstrontiums wächst fast geradlinig bis 60°, fällt dann bis 75° ab, um wieder geradlinig, aber langsamer anzusteigen. Dies Verhalten ist bis 260 verfolgt worden. *W. O.*

---

163. Über die Theorie der Regelation von H. Le Chatelier (C. r. **114,** 62—64. 1892). Vgl. **9,** 335. *W. O.*

---

164. Über organische Verbindungen als Lösungsmittel von Salzen von A. Étard (C. r. **114,** 112—115. 1892). Quecksilberchlorid löst sich in Wasser nach einer Kurve bis 120°, von dort bis 150° nach einer viel weniger steil ansteigenden Geraden; letztere Lösungen setzen Krystalle von anderer Gestalt ab, als die ersteren. Ebenso verhält sich Methylalkohol, nur ist die Temperatur, wo die Löslichkeitskurve einen Knick hat, bei 38°. Äthylalkohol zeigt bei 60° den Knick. In anderen organischen Lösungsmitteln besteht die Löslichkeitskurve aus zwei Geraden; der Knick liegt bei verschiedenen Temperaturen.

(Dies deutet auf eine sehr interessante, vom Lösungsmittel abhängige Verschiebung der Umwandlungstemperatur des Quecksilberchlorids. Ref.)

Wasserfreies Kupferchlorid hat geradlinige Löslichkeitskurven in organischen Lösungsmitteln, von denen einige ansteigen, andere absteigen. *W. O.*

---

165. Über die Kompressibilität der Salzlösungen von H. Gilbault (C. r. **114**, 209—211. 1892). Der Verf. fasst seine Ergebnisse in eine Reihe von Sätzen zusammen, von denen die nachstehenden Erwähnung verdienen. Bei schwachen Lösungen ist der Unterschied Δ zwischen der Kompressibilität der Salzlösung und des Wassers proportional dem Salzgehalt; bei konzentrierteren Lösungen wachsen die Δ langsamer, als der Gehalt. Alle Kurven der Δ sind durch passende Orientierung überdeckbar. Die Kompressibilität schwacher Lösungen nimmt mit steigender Temperatur ab, konzentrierte verhalten sich umgekehrt, und man kann meist eine Lösung herstellen, deren Kompressibilität von der Temperatur unabhängig ist.

Löst man ein Salz in verschiedenen Lösungsmitteln zu gleichem Gehalt, so sind die Δ proportional der Kompressibilität des Lösungsmittels.

Schliesslich ergeben sich die Δ als additiv in Bezug auf die beiden Ionen der Salze. *W. O.*

---

166. Wirkung der Metalle auf Salze, die in organischen Flüssigkeiten gelöst sind von R. Varet (C. r. **114**, 224—225. 1892). Quecksilbercyanid und -chlorid verhalten sich verschieden, je nachdem sie in Wasser oder Pyridin gelöst sind. So wird z. B. Quecksilberchlorid in Pyridin von Eisen weder in der Kälte noch in der Wärme verändert; ein Tropfen Wasser erzeugt sofort Reaktion. Eine gute Illustration für die Dissociationstheorie. *W. O.*

---

167. Über Mononatriummannit von de Forcrand (C. r. **114**, 226—228. 1892). Die Verbindung löst sich in Wasser mit 49 K, Mannit hat die Lösungswärme —44 K und reagiert mit einem Äquivalent Natron unter Entwicklung von 10 K. *W. O.*

---

168. Über das grüne, feste Sulfat des Chromoxyds von A. Recoura (C. r. **113**, 857—860. 1891). Durch Reduktion von Chromsäure mit Schwefelsäure und Alkohol in sehr konzentrierter Lösung erhält man nach dem Behandeln mit Eisessig und Äther ein festes Chromsulfat, welches keine Reaktion auf Schwefelsäure giebt; der Verf. schliesst, dass darin das Chrom sich in einem besonderen Zustande befinde, statt dies von der Schwefelsäure auszusagen.

In einer Fortsetzung (C. r. **113**, 1037—1040. 1891) stellt der Verf. auf thermochemischem Wege fest, dass das durch Alkalien aus diesem Sulfat fällbare Oxyd identisch mit dem ist, welches aus den durch Hitze grün gewordenen Lösungen des Chromsulfats fällbar ist. Die Fällung der Lösung des grünen Salzes durch $6 NaOH$ giebt 630 K, während die des durch die Hitze modifizierten Salzes nur 588 K giebt; Chlorbaryum fällt aus dem ersten nichts, aus dem zweiten ein Drittel der Schwefelsäure. Durch Erhitzen geht die erste Lösung in die zweite über.

In einer späteren Mitteilung ist der Verf. auf den richtigen Weg gekommen: es handelt sich um eine Chromschwefelsäure. Die grüne Verbindung vereinigt sich mit Schwefelsäure und mit Sulfaten zu Verbindungen von der Formel $Cr^2S^4O^{16}H^2$, resp. $Cr^2S^4O^{16}Me^2$ (oder vielleicht CrS^2O^8Me), welche keine Chrom- und Schwefelsäurereaktionen, wohl aber die der Metalle *Me* geben, somit nach der Nomenklatur des Ref. komplexe Salze sind. (Die grüne Verbindung ist dem Platintetrachlorid, $PtCl^4$, zu vergleichen.)

Die Präparation der Chromschwefelsäure wird beschrieben; sie ist im festen Zustande beständig, im gelösten zerfällt sie. Die Neutralisationswärme ist 332 *K* für zwei Äquivalente.

Das Kaliumsalz kann man durch Entwässern von Chromalaun erhalten.

W. O.

---

169. Bestimmung des Erstarrungspunktes sehr verdünnter wässeriger Lösungen; Anwendung auf den Rohrzucker von F. M. Raoult (C. r. **114**, 268—275. 1892). Vgl. **9**, 343. 1892. *W. O.*

---

170. Thermische Untersuchungen über Natriumisopropylat (C. r. **114**, 420—422. 1892) von de Forcrand. Die Verbindung löst sich in Wasser mit 164 *K*; Isopropylalkohol mit + 36 *K*; auf die Lösung des letzteren hat Natronlösung keinen Einfluss. Das Propylat krystallisiert mit 3 Molekeln Propylalkohol; die Lösungswärme dieser Verbindung ist + 145 *K*. Hieran knüpft der Verf. eine längere Reihe von Rechnungen. *W. O.*

---

171. Über die Tartronsäure und die Kaliumtartronate von G. Massol (C. r. **114**, 422—424. 1892). Die Neutralisationswärme ist 138 *K* für das erste, 125 *K* für das zweite Äquivalent. Die Lösungswärme der Säure ist — 37·5 *K*, des sauren Salzes (wasserfrei) — 75 *K*, des neutralen Salzes — 47·5 *K*. Mit Natron wurde die Neutralisationswärme 137·5 *K* und 136·5 *K* gefunden. Der Unterschied gegen Kali ist beträchtlich und macht wahrscheinlich, dass hier oder dort ein Fehler begangen worden ist. Die Lösungswärme des neutralen Salzes ist — 30 *K*, das saure konnte nicht erhalten werden. *W. O.*

---

172. Über die Bildungswärme der Kaliumcarballylate von G. Massol (C. r. **114**, 487—489. 1892). Die Tricarballylsäure löst sich in Wasser mit — 66 *K* und hat die Neutralisationswärme 132 *K*, 138 *K*, 127 *K*, Summe 397 *K*. Die Lösungswärmen des Mono-, Di- und Trikaliumcarballylats sind — 67 *K*, — 40 *K*, + 31 *K*.

W. O.

---

173. Über die Dichte wässeriger Lösungen von G. Charpy (C. r. **114**, 539—542. 1892). Beim Vergleich äquimolekularer Salzlösung von Chloriden und Sulfaten gelangte der Verf. zu dem Satz, dass die Dichte derselben mit dem Molekulargewicht des gelösten Salzes wächst. Bei den Fettsäuren ist aber das Gegenteil der Fall.

Es wird darauf die Bedeutung der Maxima der Dichte von Lösungen besprochen (vgl. Lehrb. d. Allg. Ch. **1**, 560) und die Anwendung zurückgewiesen,

welche Mendelejew und Pickering von der Dichte der Lösungen auf die Bestimmung des Zustandes der gelösten Stoffe gemacht haben.

Die Untersuchung der Gemenge von Methyl- und Amylalkohol, sowie von Benzol und Essigäther haben dem Verf. keine Kontraktion ergeben und er schliesst daraus, dass sie eine Eigentümlichkeit wässeriger Lösungen seien. Dem widersprechen aber die alten Versuche von Bussy und Buignet, welche bei nicht wässerigen Lösungen sowohl Kontraktion, wie Dilatation beobachteten.

W. O.

---

174. Über die Bestimmung chemischer Gleichgewichte in gelösten Systemen von G. Charpy (C. r. **114**, 665—667. 1892). Bezieht man die Dichte einer Salzlösung auf molekulare Konzentration (Zahl der Salzmolekeln dividiert durch die Gesamtzahl der Molekeln), so ergiebt sie sich sehr nahe proportional derselben. Das gleiche gilt, wenn die Lösung statt in reinem Wasser in einer Lösung eines anderen Salzes mit einem gleichen Ion erfolgt. Daher gilt zunächst die Beziehung $d_1 - 1 = aS_1$, wo d die Dichte, a die Konzentration und S eine Konstante ist, und für eine gemengte Lösung $d - 1 = aS_1 + bS_2$, wo b und S_2 sich auf das zweite Salz beziehen. Macht man die naheliegende Annahme, dass diese Beziehung für beliebige Salze besteht, so kann man sie zur Aufklärung des Zustandes gelöster Salze benutzen. *W. O.*

---

175. Über die Bestimmung des Zustandes gelöster Salze nach dem Studium der Kontraktion von G. Charpy (C. r. **114**, 355—359. 1892). Nennt man „Gehalt“ das Verhältnis der Molekeln des gelösten Stoffes zu der gesamten Zahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln, und bestimmt die Kontraktion (vgl. **4**, 575) bei der Verdünnung der Lösungen in ihrer Abhängigkeit vom Molekulargehalt, so erhält man eine Reihe regelmässig verlaufender Kurven, welche um so steiler sind, je grösser das Molekulargewicht ist.

Der Verf. betont, dass seine Ergebnisse im Widerspruch zu der Annahme bestimmter Hydrate in den Lösungen steht und man aus ihnen auf eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Zustande eines gelösten Salzes und des aus dieser Lösung zu erhaltenden krystallisierten Salzes schliessen müsse.

W. O.

---

176. Über die Citronen- oder Oxycarballylsäure von G. Massol (C. r. **114**, 593—595. 1892).

Neutralisationswärme

	Kali	Natron
1 Äq.	127 *K*	127 *K*
2 „	127 „	129 „
3 „	133 „	129 „

Lösungswärme des Salzes

	Kali	Natron
1 Äq.	— 80 *K*	— 64 *K*
2 „	— 67 „	— 12 „
3 „	+ 28 „	+ 53 „

Die Lösungswärme der freien Säure ohne Krystallwasser ist 38 *K*.

W. O.

177. Über die Spannung der gesättigten Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten bei demselben Druck von E. Colot (C. r. **114**, 653—654. 1892). Unter diesem seltsamen Titel wird folgendes Gesetz ausgesprochen: Zwischen den Temperaturen der gesättigten Dämpfe zweier beliebiger Flüssigkeiten bei gleichem Druck besteht eine lineare Beziehung $t = A\theta + B$, welche für einige Flüssigkeiten vollkommen, für viele sehr angenähert genau ist. *W. O.*

---

178. Über die elektrokapillaren Erscheinungen und die Kontaktpotentialdifferenzen von Gouy (C. r. **114**, 22—24. 1892). Ein Kapillarelektrometer wird nacheinander mit Quecksilber, sowie mit den Amalgamen von Zink, Kadmium, Blei, Zinn, Wismut, Silber von 0·001 Gehalt gefüllt; das untere Quecksilber bleibt unverändert. Sorgt man dafür, dass zwischen diesem und dem oberen Quecksilber, resp. Amalgam, die gleiche, an einem Elektrometer gemessene Potentialdifferenz ist, so erweist sich auch der zugehörige Druck gleich. Daher ist nach der Theorie von Helmholtz die Potentialdifferenz zwischen Amalgam und Quecksilber null.

Konzentrierte Amalgame verhalten sich etwas abweichend, worüber später berichtet werden soll. Die abweichenden Schlüsse von Pellat (**6**, 94) werden sachgemäss darauf zurückgeführt, dass die freiwillige Polarisation der Tropfelektrode zu schnell erfolge. *W. O.*

---

179. Über ein neues Refraktometer von C. Féry (C. r. **113**, 1028—1030. 1891). Der wesentlichste Teil des Apparates besteht aus einem schlanken Hohlprisma, dessen Deckgläser sphärisch geschliffen sind, so dass das Ganze ein Doppelprisma mit einem konstanten und einem veränderlichen Winkel darstellt. Man verschiebt diesen Teil zwischen einem Fernrohr und einem Kollimator, bis man keine Ablenkung beobachtet, und kann dann aus der Stellung des Prismas und der Konstanten des Apparates die Brechungskoëffizienten der Flüssigkeit finden. Die Grenze ist $n = 1$ bis $n = 1{\cdot}7$, die Genauigkeit eine Einheit der dritten Stelle. *W. O.*

---

180. Über das Dinatriumglykol von de Forcrand (C. r. **113**, 1048—1051. 1892). Die Lösungswärme des Dinatriumglykols, $C^2H^4Na^2O^2$, ist 215 *K*; Glykol und Natrium in wässeriger Lösung entwickeln 2·8 *K* für das erste und 0·8 *K* für das zweite Äquivalent. Der Verf. knüpft hieran eine grössere Anzahl Rechnungen. *W. O.*

---

181. Über die elektrokapillaren Erscheinungen von Gouy (C. r. **114**, 211. 1892). Beim Verfolgen der Oberflächenspannung zwischen Quecksilber und verschiedenen Elektrolyten und bei verschiedenen Potentialunterschieden wurde das Maximum (welches nach Helmholtz der Doppelschicht Null entspricht) nicht gleich, sondern verschieden, von 69 bis 72 cm gefunden. Dies Ergebnis ist in einigem Widerspruch mit dem vom Ref. (**1**, 598) erhaltenen, wobei zwar Unterschiede, aber weit kleinere beobachtet wurden. Freilich habe ich seinerzeit die Lösungen, an denen Gouy die grössten Unterschiede fand, nicht untersucht.

Gegen diese Ergebnisse von Gouy wendet sich A. Berget (C. r. **114**, 531—532. 1892), indem er durch verschiedene Versuche zeigt, dass in der That die

Oberflächenspannung des Quecksilbers unter verschiedenen Elektrolyten bei gleichem Potential gleich ist.

Gouy beschreibt (C. r. **114**, 657—659. 1892) dagegen genauer seine Versuchsanordnung und besteht auf seiner Angabe. Berget (C. r. **114**, 742—744. 1892) desgleichen.

Gegen diese Mitteilung wendet sich Pellat (C. r. **114**, 164—165. 1892), indem er auf Grund hypothetischer Annahmen über die Vorgänge am Meniskus des Kapillarelektrometers die Beweiskraft der Versuche von Gouy anzuzweifeln sucht.

Gouy weist (C. r. **114**, 343—344. 1892) die Einwände als unhaltbar zurück; insbesondere wird die Annahme, dass der Meniskus von Zinkamalgam in Schwefelsäure zinkfrei wird, dadurch widerlegt, dass zwischen ihm und dem unteren Quecksilber sich die dem Amalgam zukommende Potentialdifferenz zeigt.

W. O.

---

182. Über die Geschwindigkeit der Zersetzung der Diazoverbindungen durch Wasser von P. Th. Müller und J. Hausser (C. r. **114**, 549—552. 1892). Die Diazoverbindung der Sulfanilsäure wurde in verdünnter Lösung (10 bis 40 Mol. auf 10000 Mol. Wasser) bei 64° erhalten und der entwickelte Stickstoff gemessen. Die Reaktion erwies sich von erster Ordnung, die Konstante war innerhalb der angegebenen Grenzen unabhängig von der Konzentration.

Anders verhält sich, wie die Verf. später (C. r. **114**, 669—671. 1892) mitteilen, die Diazoverbindung der *m*-Amidobenzolsulfosäure. Bildet man den Ausdruck $y = \frac{1}{\theta} \log \frac{A}{A-x}$, welcher dem Verlauf erster Ordnung entspräche, so ist k nicht konstant, sondern nimmt proportional θ ab; es ist also $y = C - k\theta$, wo k negativ ist. Setzt man dies in die vorige Gleichung, so ergiebt sich $\frac{dx}{d\theta} = (A-x)(C+2k\theta)$. Andererseits stellt sich die Kurve in x und θ als eine Hyperbel dar; schreibt man diese $x^2 + \lambda\theta x - A\lambda\theta + \mu x = 0$, so folgt $\frac{dx}{d\theta} = C(A-x) + 2\frac{k}{\lambda} x(\mu - x)$. Es hat somit die entstehende Phenolsulfonsäure einen Einfluss auf die Geschwindigkeit, der eine Funktion zweiten Grades ihrer Menge ist.

Der Einfluss der Konzentration ist vorhanden; die Konstante C nimmt linear mit derselben zu.

Die Verf. beabsichtigen den Einfluss fremder Stoffe zu untersuchen.

W. O.

---

183. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit der Diazoverbindungen von J. Hausser und P. Th. Müller (C. r. **114**, 760—763. 1892). Die früheren Untersuchungen der Verf. ergaben einen verschiedenen Reaktionsverlauf bei den Diazoverbindungen der Amidosulfonsäuren, je nachdem die Sulfongruppe und das Amid in Para- oder Metastellung stehen. Es wird die methylierte Verbindung $CH^3 : SO^3 : N^2$ 1 : 2 : 4 untersucht: sie zersetzt sich nach der einfachen Reaktionsgleichung. Das Derivat des Paratoluidins folgt dagegen der komplizierteren. Weitere Aufklärungen dieses Verhaltens werden in Aussicht gestellt. *W. O.*

---

184. Über die Ausbreitung elektrischer Schwingungen im Wasser von E. Cohn (Sitzungsber. Berl. Akad. 1891, 1037—1042). Mittelst Hertzscher Schwingungen ergab sich für die Dielektrizitätskonstante des Wassers der Wert 74 in Übereinstimmung mit den früheren Bestimmungen, die der Verf. mit Arons nach anderen Methoden ausgeführt hatte. *W. O.*

---

185. Über das Absorptionsvermögen gefärbter Salze in Beziehung zur elektrolytischen Dissociation von G. Magnanini (Rendic. Acc. Lincei **7**, 356—363. 1891). Der Verf. weist zunächst auf die ungenügende Beschaffenheit der von Knoblauch (**9**, 226) auf Grund von qualitativen Vergleichen der Absorptionsspektra gegen die Dissociationstheorie erhobenen Einwände hin und teilt dann einige Messungen über das Absorptionsvermögen von Kupfer- und Nickelsalzen, sowie von Permanganaten mit. Es wurde z. B. eine normale Kupfernitratlösung verglichen mit einer Lösung, die daneben 3 Äquivalente Salpetersäure enthielt. Durch die Gegenwart der NO^3-Ionen der Salpetersäure musste die Dissociation des Kupfernitrats nach bekannten Gesetzen vermindert werden, und, wenn die Absorption nur von den Cu-Ionen abhängig ist, der Absorptionskoëffizient abnehmen. Es wurde aber keine Abnahme beobachtet. Gleiches wurde für Nickelsalze (in $^7/_{10}$-Lösungen) und Permanganate (in $^1/_{100}$-Lösungen) gefunden.

Der Verf. meint selbst, dass seine Ergebnisse kein Beweis gegen die Dissociationstheorie wären. In der That muss auch die Absorption der nicht dissociierten Molekeln in Betracht gezogen werden; üben diese in dem untersuchten Gebiet gleichfalls eine Absorption aus, was im allgemeinen wahrscheinlich ist, so betrifft die Änderung, die man beobachtet, nur den Unterschied der Absorption der Molekel und des Ions, und von diesem Unterschiede kommen bei den Versuchen wegen der starken Dissociation der Salze nur etwa 5 bis 10 Prozent in Frage, so dass es wohl begreiflich erscheint, dass der schliessliche Effekt innerhalb der Versuchsfehler bleibt. *W. O.*

---

186. Über die Messung der spezifischen Wärme der Flüssigkeiten bei Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes und bei normalem Druck von G. P. Grimaldi (Rendic. Acc. Lincei **7**, 58—63. 1891). Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in einen Cylinder aus Stahl eingeschlossen, in einem Dampfbade auf die gewünschte Temperatur gebracht und in einem mit Petroleum gefüllten Kalorimeter abgekühlt. Zum Zweck der Reduktion wurde ein entsprechender Versuch mit einer angemessenen Menge reinen Zinks gemacht, so dass die Temperaturänderung des Kalorimeters nahezu dieselbe war.

Die Mitteilung ist eine vorläufige; sie enthält noch keine experimentellen Ergebnisse. *W. O.*

---

187. Über die Methode von Cailletet und Colardeau zur Bestimmung des kritischen Punktes von G. P. Grimaldi (Rendic. Acc. Lincei **1**, 79—86. 1892). Um sich zu überzeugen, mit welchem Grade der Genauigkeit sich nach der fraglichen Methode (**7**, 615 und **8**, 694) der kritische Punkt bestimmen lässt, hat der Verf. die von Amagat mitgeteilten Isothermen der Kohlensäure benutzt, um aus ihnen nach dieser Methode den kritischen Punkt der Kohlensäure zu finden. Das Ergebnis ist nicht sehr befriedigend; die kritische Temperatur wird zwischen 28° und 35° gefunden, je nach den benutzten Daten.

Der Verf. schliesst daraus, dass die von den französischen Physikern bestimmte kritische Temperatur des Wassers einen wahrscheinlichen Fehler von mindestens $\pm 5^0$ enthalte. *W. O.*

188. Über die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf Metallsalze von W. Kwasnik (Archiv d. Pharm. **29,** Heft 8. 1891. 9 S.). Nach den Versuchen von Kassner wirken Baryumsuperoxyd und Ferricyankalium nach der Formel $BaO^2 + 2K^3Fe(CN)^6 = K^6BaFe^2(CN)^{12} + O^2$ aufeinander. Eisenchlorid giebt mit dem Superoxyd dagegen nach dem Verf. nur Chlorbaryum und Eisenhydroxyd, indem nur die Hälfte des Sauerstoffs des Superoxyds frei wird, bei Eisenchlorür wird sogar hiervon noch die Hälfte zur Oxydation verbraucht. Die Salze von *K*, *Na*, *Li*, NH^4, *Ba*, *Ca*, *Sr* sind wirkungslos, Magnesiumsalze wirken sehr schwach, Zink- und Kadmiumsalze besser, die Salze von *Ni*, *Co*, *Cu* wirken gut unter Bildung der entsprechenden Hydroxyde, ebenso die Salze der dreiwertigen Metalle *Cr*, *Mn*, *Al*.

Dagegen werden Quecksilber-, Silber- und Goldsalze zu Metall reduziert, und es entwickelt sich aller Sauerstoff des Superoxyds. Platinchlorwasserstoffsäure giebt keine Abscheidung von Metall, wohl aber das Platintetrachlorid, indem das Produkt der Wechselwirkung von Silbernitrat mit Platinchlorwasserstoffsäure, welches neben Ag^2PtCl^6 noch $AgCl$ und $PtCl^4$ enthält, durch Baryumsuperoxyd völlig zu Silber und Platin reduziert wird.

Bei allen Versuchen entstand nur inaktiver Sauerstoff. *W. O.*

189. Über die sauerstoffreichste Verbindung des Schwefels von Moritz Traube (Ber. **25,** 95—97. 1892). Der Verf. giebt die Existenz einer Überschwefelsäure zu (für die er die Formel HSO^4 zu Gunsten der doppelten Formel $H^2S^2O^8$ verwirft, was kaum durch genügende Gründe gestützt ist), hält aber die Existenz einer Verbindung SO^4 oder $SO^4 + nH^2O$ aufrecht, da auch nach wiederholten Bestimmungen in elektrolysierter Schwefelsäure von 70 Prozent, die mit überschüssigem Baryumphosphat behandelt war, das Gewichtsverhältnis von aktivem Sauerstoff zu der beim Kochen mit Salzsäure gebildeten Schwefelsäure (SO^3) wie 1 : 5 sich ergab. *W. O.*

190. Zur Elektrodynamik der Leiter von E. Cohn (Wied. Ann. **45,** 55—61. 1892). Der Verf. beschäftigt sich mit dem schon von Maxwell selbst hervorgehobenen Mangel an Übereinstimmung zwischen den nach der elektromagnetischen Lichttheorie zu erwartenden und den thatsächlich vorhandenen optischen Erscheinungen der Leiter. Die Theorie giebt zwei Gleichungen, von denen bei den verschiedenen Vorgängen die eine oder die andere zur Geltung kommt. „Es giebt nur eine experimentell untersuchte Klasse von Erscheinungen, in welcher beide Gleichungen mit ihren sämtlichen Gliedern zur Geltung kommen müssten: die Durchstrahlung der Leiter. Und hier versagen sie.“ *W. O.*

191. Die Elektrolyse der Lösungen von Kaliumacetat von T. S. Murray (Journ. Chem. Soc. 1892, 10—36. 1892). Mit dem Ion der Acetate, CH^3CO^2, können folgende Vorgänge stattfinden:

$$2\,CH^3CO^2 + H^2O = CH^3CO^2H + O$$ (Faradays Reaktion.)
$$2\,CH^3CO^2 = C^2H^6 + 2\,CO^2$$ (Kolbes erste Reaktion.)
$$2\,CH^3CO^2 = CH^3CO^2CH^3 + CO^2$$ (Kolbes zweite Reaktion.)

Der Verf. untersucht, inwiefern dieselben von den Umständen der Elektrolyse abhängig sind.

Konzentrierte Lösungen von 60 bis 10 Prozent geben hauptsächlich die erste Kolbesche Reaktion, von da ab nimmt die Menge des Äthans schnell ab und verschwindet bei 0·5 Prozent, wo wesentlich die Faradaysche Reaktion stattfindet. Grössere Stromstärke vermehrt die Menge des Äthans, ebenso Verkleinerung der Elektrode, doch werden, wenn man durch gleichzeitige Änderung der Stromstärke und Elektrodengrösse die Stromdichte konstant hält, nicht gleiche Ergebnisse bei verschiedenen Kombinationen erhalten.

Niedrige Temperatur begünstigt die Bildung des Äthans. Freie Säure oder freies Alkali verringern die Ausbeute an Äthan.

Der nach Faradays Reaktion zu erwartende Sauerstoff erscheint nur in sehr verdünnten Lösungen.

Verschiedene Acetate verhalten sich bei äquivalenten Konzentrationen sehr übereinstimmend. *W. O.*

---

192. Dynamische Illustration der Isotherme von Lad. Natanson (Phil. Mag. (5) **33**, 301—307. 1892). Die in der Theorie von van der Waals eingeführten Korrekturen des einfachen Gasgesetzes sind von zweierlei Natur; die eine bezieht sich auf die räumliche Ausdehnung der angenommenen elastischen Molekeln, ist also rein mechanisch, die andere setzt Kräfte zwischen ihnen ausser den beim Stoss entstehenden elastischen Kräften voraus. Der Verf. giebt die erste Annahme auf; er betrachtet die Gase als aus Punkten bestehend, welche innerhalb einer gegebenen Entfernung R aufeinander Kräfte ausüben, die Funktionen der Entfernung sind, und gelangt zu einer Formel von der Gestalt

$$\frac{3}{2}pV = NE\left(1 + \frac{b}{V}\right),$$

wo p der Druck, V das Volum, N die Zahl der Punkte, E die mittlere kinetische Energie eines derselben und b eine Grösse ist, die vom Kraftgesetz abhängig ist und positive oder negative Werte haben kann; auch kann b mit der Temperatur veränderlich sein. Die Form stimmt zum Teil mit der von van der Waals; auch weist der Verf. nach, dass NE proportional der absoluten Temperatur gesetzt werden darf. *W. O.*

---

193. Die Natur der chemischen Elemente von Ch. S. Palmer (Proc. Colorado Scientif. Soc. 1890, 287—307). Der Verf. weist zunächst darauf hin, dass beim Verfolgen der Reihe der Elemente nach den Atomgewichten die stetige Änderung der Eigenschaften nur in einem Sinne erfolge, indem die Elemente immer weniger basebildend und immer mehr säurebildend werden. Der Übergang von einem Element maximaler Acidität zum nächsten ist dagegen ein Sprung zu einem Element maximaler Basicität. Infolgedessen fasst er die verschiedenen Reihen der Elemente als aus je einem Urstoff basenbildender Natur durch successive Aufnahme eines säurebildenden entstanden auf.

Auch teilt der Verf. eine graphische Anordnung der Elemente mit, deren Koordinaten einerseits das Atomvolum, andererseits das „atomistische spezifische

Gewicht", d. h. das Produkt aus spezifischem Gewicht und Atomgewicht sind, welcher er bestimmte Vorzüge vor der von L. Meyer gegebenen zuschreibt.

W. O.

194. Die piezoelektrischen Konstanten des Quarzes und Turmalins von E. Riecke und W. Voigt (Wied. Ann. **45**, 523—552. 1892). Sowohl aus der Annahme polar geladener Krystallelemente, wie aus den Annahmen, dass die piezo- und pyroelektrischen Erscheinungen lineare Funktionen der Deformationen sind, haben sicher früher den Verf. die gleichen Formeln für die Abhängigkeit dieser Vorgänge von der Art der Krystalle und der Richtung der Deformation innerhalb derselben ergeben.

Die Formeln werden auf Versuche mit Quarz und Turmalin angewendet, wobei sich eine Übereinstimmung mit der Theorie ergiebt. Ein Vergleich zwischen den Werten der piezo- und pyroelektrischen Erregung, sowie dem Temperatur- und Kompressibilitätskoëffizienten des Turmalins führt zu dem bemerkenswerten Ergebnis, dass es für das erzeugte elektrische Moment gleichgültig ist, ob die Deformation durch Druck oder durch Temperaturänderung erzeugt wird: gleichen Deformationen entsprechen gleiche Momente. *W. O.*

195. Das Verhalten des Wasserstoffs zu Blei und anderen Metallen von G. Neumann und F. Streintz (Sitzungsber. Wien. Ak. **100**, IIb, Dez. 1891). Zum Beweise der Annahme, dass die kleinere Kathode des Akkumulators Wasserstoff okkludiert, haben die Verf. geschmolzenes Blei mit Wasserstoff behandelt, den Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt und dann Sauerstoff durchgeleitet. In zwei gelungenen Versuchen wurden auf 200 g Blei 2·2 und auf 40 g Blei 0·3 Milligramm Wasser gefunden, wodurch die Verf. ihre These als bewiesen erachten. Obwohl angegeben wird, dass bei blinden Versuchen die Chlorcalciumröhren „nicht die geringste Änderung ihres Gewichtes erfuhren", scheint dem Ref. das Ergebnis nicht über allen Zweifel erhaben.

Mit Palladium und Platin wurde reichlich Wasser erhalten, Goldpulver gab auf 3·64 g Metall 7·1 Milligramm Wasser, Silber okkludiert keinen Wasserstoff, Kupfer und Aluminium wenig, Nickel und Eisen mehr, Kobalt reichlich.

W. O.

196. Magnesium als Lichtquelle von F. J. Rogers (Amer. Journ. of Sc. **43**, 301—314. 1892). Aus den Versuchen des Verf. ergiebt sich, dass von der Energie des verbrennenden Magnesiums 13·5 Prozent als Licht entwickelt werden, während im Gaslicht nur 1·3 bis 2·4 Prozent der Energie als Licht erscheinen.

Die Verbrennungswärme des Magnesiums wurde durch unmittelbare Versuche zu 6010 cal. pro Gramm, also 1465 K pro Atomgewicht gefunden. Die Zahl stimmt gut mit der indirekten Messung von Thomsen.

Die Temperatur der Magnesiumflamme ist etwa 1340°; der Charakter des Spektrums entspräche einer Temperatur von etwa 5000° gewöhnlichen Glühens.

W. O.

197. Versuche über die langsame Verbrennung von Gasgemischen von P. Askenasy und Victor Meyer (Lieb. Ann. **269**, 49—72. 1892). In Fort-

setzung früherer Versuche (8, 572) reinigten die Verf. ihr Knallgas auf ungemein sorgfältige Weise (wobei nur die Anwendung der Schwefelsäure zum Trocknen insofern bedenklich ist, als Dittmar und Henderson (7, 521) eine Reduktion derselben zu Schwefeldioxyd durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen haben); auch wendeten sie innen rauh geätzte, sowie versilberte Kugeln an. Die Ergebnisse waren nicht regelmässiger als die früheren, doch wurde ganz sicher festgestellt, dass der Silberüberzug die Verbindungstemperatur erheblich herabsetzt; bei 183° fand reichliche Wasserbildung statt, und bei 155° konnte noch welche beobachtet werden.

Auch ein vorgängiger Ausschluss des Lichtes brachte keinen Unterschied hervor.

In einem Anhange „Photochemische Notizen" (ib. S. 72—73) berichten die Verf., dass auch nach vorgängiger sehr intensiver Belichtung von Chlor und Wasserstoff in getrenntem Zustande sich diese beim Vermischen im Dunklen nicht verbinden, und bestätigen somit ein von Bunsen und Roscoe gegen Draper erhaltenes Ergebnis. *W. O.*

---

198. **Über den Siedepunkt des Chlorzinks und Bromzinks und die Entzündungstemperatur des Knallgases** von F. Freyer und V. Meyer (Ber. 25 622—635. 1892). Knallgas explodiert nach Mallard und Le Chatelier zwischen 500° und 600° in geschlossenen Gefässen; ein langsamer Knallgasstrom kann aber, wie die Verf. fanden, auf 606° (Siedepunkt des Zinnchlorürs) erhitzt werden, ohne erhebliche Wassermengen zu bilden, in siedendem Zinkchlorid erfolgt aber Explosion. Der Siedepunkt des letzteren wurde mittelst eines kleinen Luftthermometers aus Platin auf 730° bestimmt. In siedendem Bromzink (Temp. 650°) explodiert strömendes Knallgas nicht. *W. O.*

---

199. **Über die thermischen Eigenschaften der Dämpfe. Untersuchung des Ätherdampfes bezüglich der Gesetze von Boyle und Gay-Lussac** von A. Batelli (Ann. chim. phys. (6) **25**, 38—88. 1892). Die Arbeit enthält die genaue Beschreibung einiger Versuchsreihen zur Bestimmung der Zustandsgleichung des Ätherdampfes. Es ergiebt sich zunächst, dass mit grosser Sorgfalt gereinigter Äther in dem Augenblicke, wo die Kondensation beginnt, einen geringeren Druck zeigt, als der konstante Dampfdruck bei reichlicher Flüssigkeitsabscheidung beträgt. Das Verhältnis beider Drucke ist nahezu unabhängig von der Temperatur.

Der für den Sättigungszustand gültige Wert von pv nimmt mit steigender Temperatur bis 100° zu, darüber hinaus ab.

Die Kurven konstanten Volums (Isochoren von Ramsay und Young) sind im grössten Teil ihres Verlaufes gerade, krümmen sich aber in der Nähe des Verflüssigungspunktes etwas.

Die Formel von Herwig für den „Zwischenzustand" bestätigt sich nicht.

Die kritischen Konstanten für Äther sind $\tau = 197°$, $\pi = 2718$ cm Quecksilber, $\varphi = 4{\cdot}8$ ccm pro Gramm.

Die Beobachtungen liessen sich gut durch die etwas abgeänderte Formel von Clausius $p = \frac{RT}{v-a} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{\nu}}{(v-\beta)^2}$ darstellen, was bei den 6 Konstanten derselben zu erwarten war. *W. O.*

---

200. Bestimmung einiger physikalischer Konstanten des Fluors von H. Moissan (A. ch. ph. (6) **25**, 125—144. 1892). Der Entdecker des Fluors hat unter ausschliesslicher Anwendung von Platingeräten folgende Werte bestimmt. Dichte 1·264, 1·262, 1·265, 1·270, Mittel 1·265; die theoretische Dichte ist 1·316. Die Farbe ist blassgrünlichgelb in einer Schichtdicke von 50 cm, wobei Chlor intensiv grüngelb aussieht; Absorptionsstreifen konnten nicht gefunden werden. Das Funkenspektrum enthielt Linien bei $\lambda = 744$, 740, 734, 714, 704, 691, 687·5, 685·5, 683·5, 677, 640·5, 634, 623. Das Spektrum der drei letzten Linien ist sehr glänzend, die übrigen sind schwach, am schwächsten in den längsten Wellen.

Bei -95^0 unter gewöhnlichem Druck behielt das Fluor seine Gasgestalt.

W. O.

---

201. Über die Abhängigkeit der spezifischen Wärme des Boracits von der Temperatur von K. Kroeker (Göttinger Nachr. 1892, 122—129). Mittelst des Eiskalorimeters ausgeführte Bestimmungen ergaben folgende Werte für die von t^0 bis 0^0 abgegebenen Wärmemengen:

$$q = 0{\cdot}18096\,t + 0{\cdot}0003157\,t^2 - 0{\cdot}0000001428\,t^3,$$
$$q_1 = 70{\cdot}556 + 0{\cdot}26506\,(t - 270^0) + 0{\cdot}002009\,(t - 270^0)^2.$$

Bei der Umwandlungstemperatur 265^0 ist $q = 67{\cdot}47$ und $q_1 = 69{\cdot}28$, die Umwandlungswärme beträgt daher 1·81 cal. pro Gramm.

Das Ergebnis weicht ziemlich stark von einem früher von Mallard und Le Chatelier (Bull. soc. min. **6**, 122. 1883) erhaltenen ab. *W. O.*

---

202. Die Struktur und der Chemismus der Flammen von A. Smithells und H. Ingle (Journ. Chem. Soc. 1892, 204—216). Mittelst eines Bunsenbrenners, dessen Querschnitt sich an einer Stelle plötzlich erweitert, und der zweckmässig aus zwei übereinander geschobenen Glasröhren von ungleicher Weite hergestellt werden kann, lässt sich die Flamme des Brenners durch passende Vermehrung der Luftzufuhr in einen oberen violetten und einen an der Erweiterungsstelle brennenden grünen Teil trennen. Der letzte ist der heissere, seine Temperatur beträgt etwa 1300^0. Bei weiterer Luftvermehrung verschwindet der obere Kegel, bis schliesslich die Flamme ausgeht.

Die Verf. experimentieren mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Methan, Pentan, Heptan, Benzol. Der Kohlenwasserstoff verschwindet grösstenteils im unteren Kegel, und das Gasgemisch zwischen beiden Kegeln ist wesentlich eine Art „Generatorgas“, bestehend aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nebst Kohlendioxyd und Wasser, sowie viel Stickstoff.

Trennung der Flamme konnte ferner beobachtet werden mit dem durch Erhitzen von Ammoniak erhaltenen Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff, mit Cyan (sehr glänzend), Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff.

In einer folgenden **Notiz über die Struktur der leuchtenden Flammen** (ib. 217—226. 1892) wendet A. Smithells die vorstehenden Ergebnisse auf die von verschiedenen Autoren studierte Beschaffenheit der leuchtenden Gas- oder Kerzenflamme an, und kennzeichnet deren Teile in entsprechendem Sinne. Er fasst das Leuchten als eine Folge der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch die Hitze des oberen, äusseren Kegels auf, und belegt dies durch einen Versuch.

W. O.

---

203. Über eine Beziehung zwischen Kohäsion, Elektrizität und Licht von H. Januschke (Repert. d. Phys. 1891, 731—738). Von der Überzeugung ausgehend, dass auch für die Gravitationswirkung ein Zwischenmedium in Betracht komme, versucht der Verf. die Annahme, es sei dies der „Lichtäther", und leitet daraus eine Beziehung her zwischen der Dielektrizitätskonstante und der „Kohäsionskonstante" a, die durch die Gleichung $P(v-b) = ad^2(v-b)$ definiert ist, wo P der Kohäsions- oder Binnendruck, v das Kovolum und d die Dichte ist, wonach aD = konst. sein soll (D = Dielektrizitätskonstante).

Die angestellten Rechnungen bestätigen diese Beziehung nicht; der Verf. erörtert, weshalb er trotzdem das Stattfinden derselben für wahrscheinlich hält.

W. O.

---

204. Wirkung der Kohlensäure auf die Lösungen der Salze starker Säuren. Absorptiometrische Studie von Setschenow (Ann. chim. phys. **25**, 226—270. 1892). Die Abhandlung enthält die ausführliche Darlegung der Versuche, über deren allgemeine Ergebnisse der Verf. früher in dieser Ztschr. (**4**, 117) berichtet hat. *W. O.*

---

205. Über die Unterkühlung der Flüssigkeiten von O. Tumlirz (Sitzungsber. Wien. Ak. **100**, Abtlg. II, Dez. 1891. 36 S.). Es wird eine Theorie der „Unterkühlung" aufgestellt, nach welcher im unterkühlten Zustande „die Flüssigkeit in ihren kleinsten Teilen jene Eigenschaften hat, welche den festen Körpern wesentlich zukommen."

Dem Ref. ist diese Annahme, und demgemäss die auf dieselbe gestützte Theorie unverständlich geblieben, weshalb er nicht weiter über sie zu referieren vermag. *W. O.*

---

206. Untersuchungen über die Terpene und deren Abkömmlinge. IV. Abh. von J. W. Brühl (Ber. **25**, 3701—3737. 1892). Die Arbeit enthält eine Anzahl Bestimmungen von Molekularrefraktionen, die nachstehend (für *Na*-Licht gültig) verzeichnet werden sollen:

		ber.
Menthyläthyläther $C^{12}H^{24}O$	57·21	56·91
Äthylkampfer $C^{12}H^{20}O$	53·64	53·32
Kamphokarbonsäureäthylester $C^{13}H^{2}O^{3}$	59·75	59·78
Kamphokarbonsäurekohlensäureäthylester $C^{16}H^{24}O^{5}$	77·30	75·47—76·57
Bornyläthyläther $C^{12}H^{22}O$	55·11	54·81
Bornylmethyläther $C^{11}H^{20}O$	50·59	50·21
Bornylmethylenäther $C^{21}H^{36}O^{2}$	92·81	93·72
Kampfersäurediäthylester $C^{14}H^{24}O^{4}$	67·62	68·15
Kampfersäuremonoäthylester $C^{12}H^{20}O^{4}$	58·10	58·80

Beim Bornylmethylenäther, welcher rhombisch krystallisiert, wurden auch die drei Hauptbrechungskoëffizienten im festen Zustande gemessen. Berechnet man aus diesem und der Dichte die Molekularrefraktion, so findet man die aus dem kleinsten Koëffizienten folgende Molekularrefraktion mit der Theorie und der aus der Lösung ermittelten Refraktion in ziemlicher Übereinstimmung, die anderen weichen ab. Die Dispersion ist bei allen drei Koëffizienten annähernd dieselbe.

W. O.

---

207. Kryoskopische Mitteilungen von J. Traube (Ber. **25**, 1242–1243. 1892). Der Verf. ist nunmehr auch zu der Einsicht gekommen, dass die kryoskopischen Versuche, auf welche er seine Einwände gegen die Dissociationstheorie gestützt hatte (**8**, 235), fehlerhaft sind.

Seine Ergebnisse über die elektrische Leitfähigkeit der Nichtelektrolyte hält er noch aufrecht. Der Ref. wagt die Vermutung, dass der Verf. noch vor Ablauf des Jahres 1893 ermitteln wird, dass diese Leitfähigkeit von Verunreinigungen herrührt. *W. O.*

---

208. Über das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen von G. Neumann (Monatsh. f. Ch. 40–48. 1892). Wenn Kupfer in Wasserstoff schwach geglüht wird, so nimmt es, wie bekannt, welchen auf. Ebenso nimmt es aus Kohlendioxyd Kohlenstoff auf.

Wenn Silber, Gold, Platin und Palladium in Sauerstoff erhitzt werden, so nehmen sie welchen auf, und geben ihn beim späteren Erhitzen in Wasserstoff als Wasser ab. *W. O.*

---

209. Über die Reaktion zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induktion von F. Emich (Monatsh. **13**, 86–89. 1892). Es wird festgestellt, dass auch nach sorgfältigster Trocknung Sauerstoff und Stickoxyd sich verbinden. Der Satz von M. Traube, dass „kein Körper bei gewöhnlicher Temperatur direkt auf Sauerstoff zu wirken vermag", ist hier nicht gültig. *W. O.*

---

210. Argandlampe für Spektralbeobachtungen von E. Pringsheim (Wied. Ann. **45**, 426–427. 1892). Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, vermittelst deren in derselben Argandflamme nach Belieben weisses oder farbiges (Natrium-, Thallium- etc.) Licht erzeugt werden kann. *W. O.*

---

211. Das Kirchhoffsche Gesetz und die Strahlung der Gase. 1. Die Strahlung des Natriums von E. Pringsheim (Wied. Ann. **45**, 428–459. 1892). Um das Kirchhoffsche Gesetz auf die Spektralanalyse glühender Gase anwenden zu können, ist zunächst zu ermitteln, ob die Lichtemission glühender Gase nur von ihrer Temperatur bedingt ist. Es werden zuerst Versuche beschrieben, um mittelst eines geeigneten Ofens Natriumdampf zum Glühen zu bringen. Natriumsalze geben nichts, wohl aber metallisches Natrium, doch konnte die Möglichkeit nicht ausgeschlossen werden, dass ein Oxydationsvorgang unabhängig von der Temperatur das Leuchten bedinge.

Es wurde deshalb mittelst Schwefelkohlenstoffdampf und Luft eine „kalte Flamme" hergestellt, deren Temperatur unterhalb 150° lag. Wird Salzstaub in diese Flamme gespritzt, so leuchtet er nicht. Steigert man den Anteil an Schwefelkohlenstoff und damit die Temperatur, so giebt es einen Zustand, bei dem eben Leuchten eintritt. Bei naheliegenden Temperaturen leuchtet der Natriumdampf auch im Ofen.

Durch eine sorgfältige Diskussion der zu beobachtenden Erscheinungen kommt der Verf. zu dem Schluss, dass Natriumlicht nur infolge chemischer Vorgänge, Reduktion der Salze und Oxydation des metallischen Natriums eintrete, und

schliesst: „die Annahme, dass Gase durch blosse Temperaturerhöhung leuchten können, ist eine weder aus experimentellen, noch aus theoretischen Gründen notwendige Hypothese.“ *W. O.*

---

212. Über die Fluorescenzwirkungen stehender Lichtwellen von P. Drude und W. Nernst (Wied. Ann. 460—474. 1892). Die Verf. haben die Versuche von Wiener über stehende Lichtwellen (**6**, 90) unter Benutzung fluorescierender Schichten (fluoresceïnhaltige Gelatinehäutchen von 0·001 cm Dicke) wiederholt, und dieselben Erscheinungen erhalten. Andere Versuche, die Lichtwirkung objektiv zu machen, haben noch kein brauchbares Resultat ergeben. *W. O.*

---

213. Zur Theorie des Kapillarelektrometers von G. Meyer (Wied. Ann. **45**, 508—522. 1892). Zur Hebung der Schwierigkeiten, welche für die Theorie der Elektrokapillarerscheinungen von Warburg (**6**, 368) aus der Thatsache entspringen, dass bei regelmässig gesteigerter kathodischer Polarisation die Oberflächenspannung nicht regelmässig zunimmt, sondern durch ein Maximum geht, um darauf wieder abzunehmen, erörtert der Verf. für eine Reihe von Fällen, dass bei dieser Umkehr Veränderungen der chemischen Vorgänge an der Elektrode anzunehmen seien. Zur Erklärung des ältesten der bekannten Fälle, Quecksilber in Schwefelsäure, muss er freilich die Existenz eines „Wasserstoffquecksilbers“ annehmen. *W. O.*

---

214. Beobachtungen am Manokryometer von L. E. O. de Visser. Inauguraldissertation. Utrecht.

Zur näheren Prüfung der bekannten Beziehung zwischen Schmelzpunkts- und Druckänderung:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{E} \frac{(\sigma - \tau)}{\nu} 10333$$

wurde ein der höchsten Genauigkeit fähiges, in vieler Hinsicht neues Verfahren, mit Essigsäure als Versuchsobjekt, durchgeführt.

Der Hauptnachdruck fällt zunächst auf die Reinigung, welche durch Ausfrieren aus 10 kg eines möglichst wasserfreien Handelspräparats (Schm. 13°6) erzielt wurde. Nach systematischem Austropfenlassen bei allmählich steigender Temperatur wird das Produkt (9 kg Schm. 16°53) in Kolben von etwa 1 kg Inhalt überdestilliert, dieselben zugeschmolzen und nach Einleitung der Krystallisation durch lokale Kühlung im Keller (bei 12°) zum Gefrieren gestellt. Eine Woche später wird durch Centrifugieren das flüssig Gebliebene entfernt und diese Operation nach Umschmelzen des Präparats wiederholt, bis dessen Schmelzpunkt mit dem Gefrierpunkt der entfernten Mutterlauge zusammenfällt. Da das Thermometer[1]) noch eine Differenz von 0°0004 beurteilen liess und 0·1% Wasser eine Erniedrigung von 0°2014 veranlasst, enthält demnach die Mutterlauge höchstens

---

[1]) Bei diesen Versuchen wurden wesentlich zwei Thermometer von Tonnelot benutzt; das Hauptinstrument war in $^1/_{10}{}^0$ geteilt und im Bureau international des poids et des mesures mit dem Wasserstoffthermometer verglichen; das Hilfsthermometer war in $^1/_{50}{}^0$ und gestattete mit Fernrohr- und Mikrometerablesung Ermittelung bis auf 0°0004.

0·002 °/₀ Wasser, die (etwa 80 fache) Krystallmasse also noch weniger; dessenungeachtet wurde das Ausfrieren noch dreimal wiederholt. Die so erhaltene, wohl bis dahin reinste Essigsäure schmilzt unter Atmosphärendruck bei 16°5965, und hat bei diesen Umständen ein spezifisches Gewicht von resp. 1·05318 und 1·26585 flüssig und fest.

Mit diesem Präparate wird jetzt das Verhältnis $\frac{dT}{dp}$ im sog. Manokryometer bestimmt. Der überaus einfache Apparat ist etwa ein grosses umgekehrtes, dickwandiges Thermometer, dessen kapillarer Stiel beim Reservoir nach oben und dann, horizontal umgebogen, noch etwa 1 m lang ist. Das Reservoir enthält ca. 46 ccm Eisessig, ruhend auf dem ebenfalls in einem Teil des Stiels befindliche Quecksilber. Nach Zuschmelzen wird das Manokryometer derart benutzt, dass durch Ablesen des Quecksilberniveaus bestimmt wird, welchen Druck bei bekannter Temperatur von der Essigsäure bei teilweiser Schmelzung und damit verbundener Ausdehnung ausgeübt werden kann. Folgende Tabelle enthält die Differenzen der beobachteten Temperaturpaare und die begleitenden Druckwerte. Es sei bemerkt, dass die Druckbestimmung mit **Regnaults** Tabellen aus dem Volum der im Stiel komprimierten Luftsäule bestimmt wurde, während die Temperatur, im Keller durch Strahlung erzielt, zwischen 16° und 19° bis auf 0°001 konstant erhalten wurde durch Vorsorgen, etwa wie bei Kalorimetrie:

Druck in Atm. (p)	$d.p$	$d.T$	$\frac{d.T}{d.p}$
26·804—11·433	15·371	0·3705	0·02410
25·693—11·866	13·827	0·3331	0·02409
26·868—12·013	14·855	0·3554	0·02392
27·092—13·005	14·087	0·3374	0·02395
25·367—11·932	13·435	0·3227	0·02402
12·776— 1·493	11·283	0·2736	0·02425

Um hieraus $\frac{dT}{dp}$ bei Atmosphärendruck zu bestimmen, wurde eine von **Damien** vorgeschlagene Formel gewählt:

$$t = t_0 + a(p-1) - b(p-1)^2,$$

worin t_0 und t die Schmelzpunkte bei resp. 1 und p Atmosphären; als Resultat wird 0·02435 erhalten.

Die Bestimmung des Quotienten $\frac{\sigma - \tau}{\nu}$ wurde auch in einer einzigen Beobachtung mittelst eines sog. Essigkalorimeters erzielt. Ein dem **Bunsen**schen Eiskalorimeter ähnlicher Apparat wird mit dem reinen Eisessig derart beschickt, dass die durch Schmelzen veranlasste Ausdehnung das Ausfliessen eines entsprechenden Volums ($\sigma - \tau$) von Quecksilber veranlasst, das dann durch Wägung bestimmt wird. Die dabei aufgenommenen Kalorien (ν) sind bekannt, indem dieselben unter den üblichen Vorsorgsmassregeln als warmes Wasser (in Glas eingeschmolzen) im Innern des Kalorimeters eingeführt werden. Vor äusseren Temperatureinflüssen ist der Apparat durch eine ebenfalls zum Teil geschmolzene reine Essigsäurehülle geschützt. Die Korrektion für das miteingeführte Glas und etwaige Strahlungsverluste beim Hineinbringen wird in einer zweiten Probe durch Einbringen eines gleich schweren und grossen Glasstücks ohne Wasser ermittelt. So wird erhalten als ausgeflossene Quecksilbermenge in Gramm pro Kalorie:

0·04666
0·04665
0·04677
0·04667 Im Mittel 0·04666; also $\frac{\sigma - \tau}{\nu}$, Ausdehnung
0·04651 pro Kalorie 0·000000003442 Mr^3.
0·04660
0·04669
0·04675

Zur Kontrolle wurden auch die Einzelbestimmungen von $\sigma - \tau$ und ν durchgeführt.

Die Volumvermehrung beim Schmelzen, im Gewichtsthermometer ermittelt, ergab für 145·1 g Essigsäure als Mittel von vier übereinstimmenden Quecksilbermengen (313·8 g) einen Wert von 23·15 ccm, also $\sigma - \tau$ pro kg in Mr^3 0·0001595. Die Abweichung vom hierfür durch Petterson bestimmten Wert (0·0001205) schreibt Verfasser der möglichen Anwesenheit einer Spur Wasser im vom letzteren benutzten Präparat zu, deren Betrag zur Erklärung der gefundenen Diskrepanz nur 0·08% zu sein brauche.

Die Schmelzwärme schliesslich wurde als Differenz beider Lösungswärmen resp. 5·578 und —40·84 für flüssig und fest beim Schmelzpunkt auf 46·42 (Petterson fand 44·34) pro Gramm bestimmt.

Der so bestimmte Quotient kommt also auf

$$\frac{0{\cdot}0001595}{1000 \times 46{\cdot}24} = 0{\cdot}000000003436$$

in guter Übereinstimmung mit dem direkt gefundenen 0·000000003442, welchem jedoch der Vorzug gegeben wird.

Beim Vergleich zeigt sich also ein glänzendes Zusammentreffen:

$$\frac{dT}{dp} \text{ direkt bestimmt } 0{\cdot}02435;$$

$$\frac{dT}{dp} \text{ als } \frac{\sigma - \tau}{\nu} \frac{T}{E} 10333 \text{ berechnet } (T = 289{\cdot}6;\ E = 425{\cdot}5)\ 0{\cdot}0242.$$

v. H.

---

215. Über die Benutzung gewisser Farbstoffe zur Bestimmung von Affinitäten von W. Spitzer (Pflügers Archiv **50**, 551—573. 1891). Die Abhandlung enthält die ausführliche Darlegung der bereits früher (S. 514) nach anderer Quelle referierten Arbeit. *W. O.*

---

216. Über die Brechungsindices der Salzlösungen von P. Bary (C. r. **114**, 827—830. 1892). Mittelst des Refraktometers von Féry wurden die Brechungskoëffizienten verschiedener Salzlösungen untersucht, und der Verf. versichert, dass die Kurven, welche die letzteren als Funktion des Prozentgehaltes der Lösungen darstellt, an bestimmten Stellen, welche einfachen molekularen Verhältnissen entsprechen, Brüche aufweisen. Dieselben befinden sich für Natriumthiosulfat bei 20 und 40 H^2O, für Kaliumbichromat bei 170 und 250 H^2O, für Chlorkalium bei 80 H^2O, für Chlornatrium bei 15 und 30 H^2O, für Lithiumsulfat bei 30 und 150 H^2O, für Ferrosulfat bei 70 H^2O. Die Vorliebe der Natur für das Dezimalsystem ist unverkennbar.

Der Verf. verfehlt nicht, seine Versuche zu Gunsten der Annahme von Hydraten in der Lösung zu verwerten, und weist die Möglichkeit einer Täuschung durch Versuchsfehler weit ab. *W. O.*

---

217. Neue unipolare Leitfähigkeit der Gase von E. Branly (C. r. **114**, 831—834. 1892). Wenn sich zwischen einer heissen und einer kalten Elektrode ein Gas befindet, so leitet es weit besser, wenn das kalte Metall negativ ist, als umgekehrt. Der Unterschied bleibt bis zu hohen Potentialen von 1 cm Funkenlänge merklich. *W. O.*

---

218. Über den Einfluss der Temperatur auf die Lichtbrechung des Glases von C. Pulfrich (Wied. Ann. **45**, 609—665. 1892). Die Untersuchungen wurden mittelst des Abbeschen Spektrometers ausgeführt, bei welchem das Prinzip der Autokollimation verwendet ist, so dass Kollimator und Beobachtungsfernrohr zusammenfallen. Die Änderungen des Brechungskoëffizienten mit der Temperatur sowie die Dispersion wurden an der Mikrometerschraube des Fernrohrs ermittelt.

Es ergab sich, dass sich die beobachteten Erscheinungen als Summe zweier Wirkungen darstellen lassen. Einmal vermindert sich der Brechungskoëffizient durch die Wärmeausdehnung in bekannter Weise. Zweitens aber bedingt die Erwärmung eine erhöhte Absorption im Gebiet der kürzeren Wellen und damit im Zusammenhange eine Vergrösserung der Brechungskoëffizienten. Je nachdem von beiden Wirkungen die eine oder die andere überwiegt, kann mit steigender Temperatur der Brechungskoëffizient ab- oder zunehmen.

Mit der zweiten Wirkung steht im Zusammenhang, dass die Dispersion stets mit steigender Temperatur zunimmt. Die Zunahme der Absorption der kürzeren Wellen mit der Temperatur wird bei schweren Flintgläsern sehr anschaulich, indem sich diese beim Erwärmen durch gelb in braun verfärben und beim Erkalten wieder farblos werden. *W. O.*

---

219. Über den Einfluss des Druckes auf die Viskosität von Flüssigkeiten von R. Cohen (Wied. Ann. **45**, 666—684. 1892). Die innere Reibung des Wassers wird (bis 40°) durch Druck geringer, wie schon bekannt. Die Änderung wird mit steigendem Druck für gleiche Zunahme des Druckes immer kleiner, weist aber bis zu 900 Atm. kein Minimum auf. Ein Zusatz von Salz bedingt einen Übergang zu dem umgekehrten Verhalten, nach welchem die Reibung mit dem Druck wächst, was die allgemeine Beziehung ist. Die Zunahme ist bei konzentrierten Lösungen dem Druck nahe proportional und ist kleiner als ein Prozent für 100 Atm. Bei Terpentinöl ist der Einfluss des Druckes sehr weit (20mal) grösser, als bei Salzlösungen. *W. O.*

---

220. Über den Begriff der Lokalisierung der Energie von W. Wien (Wied. Ann. **45**, 685—728. 1892). Aus der auf das Erhaltungsgesetz begründeten Parallelisierung von Materie und Energie wird die Forderung hergeleitet, dass die Energie ihren Ort wie die Materie nur stetig wechseln könne. Die Formulierung dieser Voraussetzung gestattet dem Verf., die Gleichungen der Hydrodynamik, der festen elastischen Körper, der elektrischen und magnetischen Erscheinungen abzuleiten; die Gravitationsvorgänge zwischen diskreten Massen entziehen sich aber dieser Darstellung.

Die mathematischen Einzelheiten der Abhandlung lassen keine Berichterstattung an dieser Stelle zu. Doch möchte der Ref. nicht unterlassen, auf diese Arbeit als ein weiteres Zeichen der Entwickelung, welche der Energiebegriff gegenwärtig (gerade ein halbes Jahrhundert nach seiner Aufstellung) im Sinne der Realität der Energie erfährt, besonders hinzuweisen. Thatsächlich ist die Energie das einzig Reale in der Welt, und die Materie nicht etwa ein Träger, sondern eine Erscheinungsform derselben. *W. O.*

---

221. Über integrierende Divisoren und Temperatur von E. Budde (Wied. Ann. **45**, 751—758. 1892). Zeuner hat zuerst die Temperatur als „den" integrierenden Divisor des Wärmedifferentials definiert. Nun giebt es aber unbegrenzt viele solche Divisoren. Der Verf. weist zunächst nach, dass jeder integrierende Divisor einer nicht integrablen Funktion $Mdx + Ndy$ aus jedem anderen durch Multiplikation mit einer Grösse entsteht, welche sowohl x, wie y enthält. Wenn es also einen Divisor giebt, der nur x enthält, so ist er einzig in seiner Art, und die Bedingung, unter welcher es einen solchen giebt, wird in der Gestalt

$$\frac{\frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial M}{\partial y}}{N} = f(x)$$ abgeleitet.

Nun ist aber die Gestalt, in welcher Clausius das Carnotsche Prinzip mit dem Erhaltungsgesetz formuliert hat, übereinstimmend hiermit, nämlich

$$\frac{\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)}{\frac{\partial Q}{\partial v}} = f(t),$$

wo $f(t)$ eine beliebige thermometrische Skale ist. Es ist somit die Temperatur von allen möglichen integrierenden Divisoren derjenige, welcher nur eine Funktion der thermometrischen Skale ist.

Gleichzeitig lässt sich hierbei eine Definition der Temperatur in thermodynamischem Sinne ableiten in der Gestalt

$$\vartheta = \vartheta_0 e^{\int^t \frac{1}{\frac{\partial Q}{\partial v}} \left[\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\partial Q}{\partial v}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial Q}{\partial t}\right)\right] dt}$$

ϑ_0 bestimmt die Einheit der Temperatur, t ist eine beliebige thermometrische Skale. Die Gleichung ist schon von Lippmann aufgestellt worden. *W. O.*

---

222. Die Physik der aus freien und vollkommen elastischen, bewegten Molekeln gebildeten Medien von J. J. Waterston (Philos. Trans. **183**, 1—79. 1892). In den Archiven der Royal Society von 1845/46 ist gegenwärtig von Lord Rayleigh eine Abhandlung, datiert 11. Dez. 1845 aufgefunden worden, welche von einem Referenten der Roy. Soc. seinerzeit als nonsense qualifiziert, nicht zum Abdruck gelangt. Dieselbe enthält eine sehr weitgehende Entwicklung der kinetischen Gashypothese, welche in vielen Punkten mit den viel späteren Resultaten von Clausius und Maxwell übereinstimmt. Durch den Abdruck dieser Abhandlung

in ihren Transactions hat die Royal Society dem Verfasser eine späte Gerechtigkeit widerfahren lassen. *W. O.*

223. **Die elektrochemische Theorie (nach Helmholtz' Rede zu Faradays Gedächtnis)** von F. Richarz (Naturwiss. Rundschau **6**, Nr. 49 und 50. 1891). Eine gemeinverständliche Auseinandersetzung der in der erwähnten Rede vorgetragenen Anschauungen. *W. O.*

Bücherschau.

Spezielle Methoden der Analyse. Anleitung zur Anwendung physikalischer Methoden in der Chemie von G. Krüss. XII u. 104 S. Hamburg und Leipzig, Verlag von L. Voss 1892. Preis: ℳ 3.50.

Das Bändchen behandelt auf 48 Seiten die Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe, des Molekulargewichtes mit dem Beckmannschen Gefrier- und Siedeapparat, und der spezifischen Wärme mit dem Eiskalorimeter. Der übrige Teil des Buches ist dem Gebrauch des Spektralapparates zu qualitativen und quantitativen Messungen gewidmet, worauf 4 Seiten über die Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene folgen.

Wie nach dieser Inhaltsangabe ersichtlich ist, hat die Zusammenstellung der Methoden keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Sie erfüllt aber auch nicht den in der Vorrede angegebenen Zweck, den Chemiker mit den für seine Arbeiten wichtigsten physikalischen Methoden vertraut zu machen. Denn es ist wohl keinem Zweifel unterworfen, dass beispielsweise die Bestimmung der Brechungskoëffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit dem Chemiker bisher weit grössere Hilfe zur Lösung seiner Aufgaben gewährt haben, als die ihrer Natur nach nur auf eine ganz beschränkte Zahl von Objekten anwendbaren kolorimetrischen Methoden; während letztere aber etwa die Hälfte des Buches einnehmen, sind erstere überhaupt nicht erwähnt.

Kann man sich somit mit der Auswahl der beschriebenen Methoden nicht einverstanden erklären, so ist doch die Beschreibung der aufgenommenen lobenswert und giebt zu keinen Ausstellungen Anlass. Die dringend notwendige Anleitung des Schülers zur Schätzung, resp. Berechnung seiner Versuchsfehler, welche dem Chemiker meist nicht sehr geläufig ist, fehlt allerdings leider. *W. O.*

Jahrbuch der Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1892 von Dr. J. M. Eder. Sechster Jahrgang. X u. 520 S. nebst 34 Tafeln. Halle a. S., Verlag von W. Knapp 1892. Preis: ℳ 8.—.

Bereits bei früherer Gelegenheit (**8**, 239) ist auf den Wert und Nutzen dieses Jahrbuches hingewiesen worden. Auch für diesen Band gilt das dort gesagte; auf den Inhalt einzelner wissenschaftlicher Beiträge wird unter den Referaten einzugehen sein. *W. O.*

Leitfaden der praktischen Physik mit einem Anhange über das absolute Mass-System von F. Kohlrausch. Siebente vermehrte Auflage. XXIV u. 432 S. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner 1892. Preis gebd.: ℳ 6. 60.

Auf den längst festgestellten grossen Wert dieses nunmehr in siebenter Auflage vorliegenden unentbehrlichen Führers bei physikalischen Arbeiten braucht der Ref. um so weniger hinzuweisen, als er unzweifelhaft der Mehrzahl der Leser dieser Zeitschrift aus eigener praktischer Erfahrung wohlbekannt ist. Es kann sich bei dieser Anzeige somit nur um eine Nachricht darüber handeln, was die neue Auflage von den früheren unterscheidet, und da ist die physikalische Chemie dem Verfasser zu Dank dafür verpflichtet, dass er eine ganze Anzahl ihrer wichtigsten Methoden, sowie erforderlicher Tabellen neu aufgenommen hat. So finden sich unter den neuen oder umgearbeiteten Artikeln Angaben über Gefrierpunkte und Dampfdrucke von Lösungen, über spezifische Wärmen, thermochemische Messungen, Drehung der Polarisationsebene, Voltametermessungen, Leitfähigkeitsbestimmungen, elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene u. s. w.

Auch insofern macht sich eine Neuerung geltend, als der Verf. Fachgenossen, die in bestimmten Gebieten hervorragen, zu Beiträgen veranlasst hat; für die physiko-chemischen Paragraphen ist insbesondere die Hilfe von W. Nernst in Anspruch genommen worden.

W. O.

Leitfaden der Physik für Studierende von Dr. E. Mach, o. ö. Prof. zu Prag. Zweite umgearbeitete Auflage. 249 Seiten. Prag, Wien u. Leipzig, Verlag von F. Tempsky 1892. Preis: ℳ 2.—.

Zwar bezeichnet der Verfasser als alleinigen Zweck seines Werkes den, den Zuhörern seiner Vorlesungen bequemer zu dienen, als andere Lehrbücher es thun, doch darf dieser allzu bescheidenen Begrenzung der Bedeutung desselben wohl entgegen getreten werden. Denn die ganz erhebliche Schwierigkeit bietende Aufgabe, ein kurzes und gutes Lehrbuch der Physik zu schreiben, ist von dem geistvollen Verfasser in ganz vorzüglicher Weise gelöst worden. Bei dem Vergleich einer solchen, trotz der grössten Schlichtheit des Vortrages in jedem Worte den hervorragenden Denker und Lehrer verratenden Arbeit mit der täglich auf den litterarischen Markt geworfenen Dutzendware, die meist von wohlmeinenden, aber der grossen Schwierigkeit der Aufgabe sich gar nicht bewusst werdenden Männern verfasst wird, sieht man, wie viel auf diesem so überaus wichtigen Gebiete noch zu leisten war. Gerade die fundamentalen Dinge kann nur der klar darstellen, welchem sie völlig klar geworden sind, und dieser Zustand ist seltener vorhanden, als gemeiniglich angenommen wird.

Auf Einzelheiten einzugehen, erscheint nicht nötig. Nur möchte der Ref. persönlich hervorheben, dass er trotz ziemlich langdauernder Beschäftigung mit der Physik das Buch nicht ohne erheblichem Gewinn an Belehrung und Förderung durchgelesen hat, und er kann den Lesern der Zeitschr. nur empfehlen, einen dahinzielenden Versuch selbst anzustellen.

W. O.

Handbuch der anorganischen Chemie, unter Mitwirkung von Dr. Gadebusch, Dr. Haitinger, Dr. Lorenz, Prof. Dr. Nernst, Dr. Philipp, Prof. Dr. Schellbach, Prof. Dr. von Sommaruga, Dr. Stavenhagen, Prof. Dr. Zeisel herausgegeben von Dr. O. Dammer. Drei Bände. 1. Band: Allgemeiner Teil von Prof. Dr. Nernst. Spezieller Teil: Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, Tellur. XII u. 751 Seiten. Stuttgart, Verlag von F. Enke 1892. Preis: ℳ 20.—.

Die Vorrede des Herausgebers bezeichnet als den Zweck des auf drei Bände berechneten Werkes, einen, um es kurz zu sagen, „unorganischen Beilstein" zu schaffen. Es wird mit Recht darauf hingewiesen, dass die ganz charakteristischen Vorzüge des Beilsteinschen Buches sich nur durch die Hingabe eines einzelnen, mit den erforderlichen Eigenschaften ausgestatteten Mannes an die Aufgabe erreichen lassen; ein solcher Mann hat sich nicht gefunden, und es hat daher der unvollkommene Weg einer Vereinigung Mehrerer beschritten werden müssen. Dem entsprechend sind auch die verschiedenen vorliegenden Teile von einigermassen ungleichem Werte.

Für die Leser der Zeitschrift ist der erste, von W. Nernst behandelte Teil von grösstem Interesse. Auf 360 Seiten wird uns ein Lehrbuch der allgemeinen Chemie geboten, das in Bezug auf den Umfang zwischen das arg dickleibig gewordene „Lehrbuch" des Ref. und die kleineren dieses Gebiet darstellenden vorhandenen Werke fällt. Die Behandlungsweise ist demgemäss eingehender, als in den letzteren, verzichtet aber andererseits auf die Mitteilung des umfangreichen empirischen Materials, welches das erstere in so hohem Masse hat anschwellen lassen.

Das Werk zeugt, wie das bei der wissenschaftlichen Stellung, die sich der Verf. in unserem Gebiete erworben hat, nicht anders zu erwarten war, von vollständiger Beherrschung des Gegenstandes und bemerkenswerter Selbständigkeit in seiner Darstellung. Nach einer Einleitung über die Grundprinzipien der modernen Naturforschung ordnet der Verf. den Inhalt unter vier Gruppen: 1. die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe (Aggregatzustände und Lösungen), 2. die Eigenschaften der Moleküle (Atom- und Molekulargewicht, Stöchiometrie der physikalischen Eigenschaften), 3. die Umwandlungen der Materie (Massenwirkung, chemische Statik und Kinetik), 4. die Umwandlungen der Energie (Thermo-, Elektro- und Photochemie). Wenn sich auch gegen die unbedingte Zweckmässigkeit einer solchen Anordnung mancherlei sagen liesse, so kann doch nicht in Abrede gestellt werden, dass sie bestimmte Vorzüge hat.

Eine charakteristische und wertvolle Eigentümlichkeit des Buches ist die durchgehende Klarheit und Sorgfalt, mit welcher der rechnerische Teil behandelt ist. Durch diesen Umstand erweist es sich als ganz besonders geeignet, einerseits dem Physiker den Zugang zur allgemeinen Chemie zu erleichtern, andererseits dem Chemiker die so häufig notwendige Anleitung zu grösserer mathematischer Sauberkeit (in Bezug auf welche auch der Ref. sich von Schuld nicht frei weiss) zu geben. An mehreren Stellen findet sich in der Darstellung Neues und Förderliches, so insbesondere in der Theorie der Lösungen, an deren Ausbildung der Verf. ja wesentlichen Anteil genommen hat.

Ist somit von dem einleitenden Teile nur Günstiges zu berichten, so kann über die speziellen nicht ganz das Gleiche gesagt werden. Dem Programm ge-

mäss sind in den die einzelnen Elemente behandelnen Kapiteln die physikalischen und allgemeinen Verhältnisse überall berücksichtigt, und die Bearbeiter der einzelnen Teile haben ein überaus reiches Material zusammengetragen. Doch ist dasselbe nicht überall vollkommen beherrscht (so wird z. B. pag. 573 die aus einer früheren Arbeit des Ref. herübergenommene Bemerkung über die Leitfähigkeit der Überjodsäure den wenigsten Lesern verständlich sein, wie sie denn durch spätere Arbeiten überholt worden ist), und bei den Citaten scheinen nicht immer die ersten Quellen benutzt worden zu sein (in der S. 375 citierten Abhandlung von Beketoff steht nicht das, was der Verf. als dort stehend anführt). Gegenüber der ausserordentlichen Zuverlässigkeit des organischen Vorbildes dieses Werkes mussten derartige Fehler als programmwidrig strenger vermieden werden.

Die beiden noch ausstehenden Bände des Werkes sollen in kürzester Frist erscheinen; hoffen wir, dass sie sich ihrem Vorbilde mehr annähern.

Durch eine Sonderausgabe des allgemeinen Teiles würde der Verleger sicher vielen Wünschen entgegenkommen. *W. O.*

Zeitschrift für anorganische Chemie, unter Mitwirkung von Berthelot, Blomstrand, Brauner, Clarke, Classen, Cleve, Cooke, Cossa, Crookes, Ditte, Friedheim, Gibbs, Hempel, Jörgensen, Kraut, Lunge, Mallet, Mauro, Mendelejeff, V. Meyer, Mond, Nilson, Piccini, Roscoe, Seubert, Spring, Thorpe, Winkler herausgegeben von G. Krüss. Hamburg u. Leipzig, Verlag von L. Voss 1892. Preis pro Bd. kompl.: ℳ 12.—

Seit dem Beginne dieses Jahres erscheint unter der Leitung von G. Krüss, zunächst in zwanglosen Heften, deren erstes am 27. Februar ausgegeben wurde, eine neue wissenschaftlich-chemische Zeitschrift, welche die Pflege der anorganischen Chemie sich zur Aufgabe gesetzt hat. Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass, nachdem der Inhalt der chemischen Zeitschriften bis zu den dreissiger Jahren unsers Jahrhunderts fast ausschliesslich der anorganischen Chemie gewidmet war, die jüngere Schwester, die organische Chemie, zunächst einen bescheidenen, dann aber einen immerfort wachsenden Anteil an der gemeinsamen Unterkunft beansprucht hat, und gegenwärtig trotz der Gründung der ihr so gut wie ausschliesslich gewidmeten sehr geräumigen „Berichte“ der älteren das Leben in dem alten gemeinsamen Heim der „Annalen“ und des „Journals“ so ungemütlich gemacht zu haben scheint, dass diese es vorzieht, auszuwandern und sich einen eigenen Herd zu gründen.

Es ist in solchen Augenblicken nicht angebracht, den Ursachen eines derartigen Ereignisses nachzuspüren, sondern es bleibt nichts übrig, als die vollzogene Thatsache anzunehmen, und zu dem neuen Lebensabschnitt ebenso aufrichtig wie herzlich Glück zu wünschen. Die grosse Zahl der thätigen Teilnehmer an dem neuen Unternehmen, und der gute Klang vieler der mitgeteilten Namen ist ohnedies eine Gewähr für den wissenschaftlichen Erfolg desselben.

Das erste Heft enthält Arbeiten von Thorpe und Tutton, Blomstrand, Piccini, Carlgren und Cleve, Friedheim und R. Meyer, Cl. Winkler. Es ist nicht zu zweifeln, dass unter den „Referaten“ häufig auf den Inhalt der neuen Zeitschrift zurückzukommen sein wird. *W. O.*

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reine und angewandten Chemie. Unter Mitwirkung von Beckurts, Benedikt Bischoff, Dürre, Eder und Valenta, Häussermann, Krüss, Märcke und Bühring, Nernst, Röhmann herausgegeben von Rich. Meyer. Erste Jahrgang 1891. X u. 544 S. Frankfurt a. M., Verlag von H. Bechhold 1892 Preis gebd.: *M* 12.—.

Das neue Unternehmen, dessen erster Band vorliegt, soll nicht den vorhan denen Jahresberichten und referierenden Zeitschriften Konkurrenz machen, sonder es hat den Zweck, indem es auf Vollständigkeit von vornherein verzichtet, eine zusammenhängenden Überblick über das im letzten Jahre in den einzelnen Ge bieten der Chemie geleistete unter Betonung des Wichtigen zu vermitteln. Dem gemäss bringt es aus der Feder der obengenannten Mitarbeiter die Darstellun der Fortschritte in der physikalischen, anorganischen, organischen, physiologische pharmaceutischen Chemie (einschliesslich Nahrungs- und Genussmittel), der Agri kulturchemie, Mineralogie, der anorganisch-chemischen Technik, der Explosivstoffe der Technologie der Kohlehydrate und Fette, der Teer- und Farbenchemie, so wie der Photographie. Die einzelnen Beiträge sind naturgemäss von etwas ver schiedenem Werte, auch wird man nicht immer mit der Rangordnung der Bedeu tung einverstanden sein, welche einzelne Autoren den Forschungen in ihrem Ge biete zuerteilen. Doch darf immerhin dieser erster Band des Jahrbuches als wohl gelungen bezeichnet werden, und es ist zu erwarten, dass dasselbe sich den Vielen welche auf das Studium der Originale verzichten müssen oder zu müssen glaube als ein willkommenes Hilfsmittel und brauchbarer Hausfreund dauernd angeneh und nützlich machen wird.

Das die physikalische Chemie auf 66 Seiten behandelnde erste Kapitel is von W. Nernst geschrieben und verdient alles Lob. Es ist für jeden Mit arbeiter auf unserer jungen Ansiedlung ein erhebendes Gefühl, die reiche Ernt eines Jahres voll eifriger Arbeit in wohlgeordnete Garben gebunden vor sich z sehen; auch das Auskehren der Spreu hat der Verfasser mit kräftiger Han besorgt. *W. O.*

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

…itte der reinen
…s, Benedikt,
…üss, Märcker
…Meyer. Erster
…Bechhold 1892.

…cht den vorhan-
…machen, sondern
…erzichtet, einen
… einzelnen Ge-
…rmitteln. Dem-
… die Darstellung
…physiologischen,
…ittel), der Agri-
…r Explosivstoffe,
…rbenchemie, so-
… von etwas ver-
…ung der Bedeu-
…n in ihrem Ge-
…ouches als wohl-
…sich den Vielen,
…müssen glauben,
…ernd angenehm

…rste Kapitel ist
… für jeden Mit-
…lie reiche Ernte
…den vor sich zu
… kräftiger Hand
W. O.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN UPSALA, M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS, C. M. GULDBERG UND P. WAAGE IN CHRISTIANIA, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG, LOTHAR MEYER IN TÜBINGEN, VICTOR MEYER IN HEIDELBERG, L. F. NILSON UND O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W. RAMSAY IN LONDON, F. M. RAOULT IN GRENOBLE, R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, F. STOHMANN IN LEIPZIG, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN, T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU AMSTERDAM.

IX. BAND. 1. HEFT.

MIT 5 FIGUREN IM TEXT.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1892.

Ausgegeben am 26. Januar 1892.

Inhalt.

In Folge des nunmehr beendeten Buchdruckerstreiks hat sich die Fertigstellung des vorliegenden Heftes verzögert. Die folgenden Hefte werden wieder in regelmässigen Zwischenräumen auf einander folgen.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen gratis, eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. — Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, thunlichst einfach zu haltende Figuren, auf besonderen Blättern.

Bücher und Abhandlungen, deren Besprechung gewünscht wird, sind portofrei an die Herausgeber zu senden; auch werden die Verfasser von anderweit gedruckten Abhandlungen aus dem Gebiet der physikalischen Chemie um gefällige Einsendung von Separatabdrücken zum Zwecke des Referierens ersucht.

Die geschäftliche Redaktion führt **W. Ostwald.***

Die Herausgeber:
Wilh. Ostwald
und
J. H. van't Hoff.

Der Verleger:
Wilhelm Engelmann.

* *Sendungen an den Herausgeber W. Ostwald sind nach Leipzig, Brüderstrasse 34, zu richten.*
